

Netzwerke in der Spektralen Induzierten Polarisation

Von der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik, Physik
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines Doktors

der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von Hermann Stebner

aus Kustanaj

eingereicht am: 18.05.2018

Disputation am: 08.02.2019

1. Referent: Prof. Dr. Andreas Hördt

2. Referent: Prof. Dr. Klaus Spitzer

Druckjahr: 2019

Für Anna

Kurzfassung

Die spektrale induzierte Polarisation (SIP) ist ein geoelektrisches Verfahren, bei dem die komplexe, frequenzabhängige Impedanz des Untergrunds gemessen wird. Im Vergleich zur Gleichstrom-Geoelektrik werden bei der SIP zusätzliche Parameter gemessen, die Hinweise auf hydraulische Parameter des Materials liefern können. Dies geschieht in der Regel mittels empirischer Gleichungen. Um eine hohe Allgemeingültigkeit zu erzielen, ist es notwendig, theoretische Modelle der SIP auf mikroskopischer Skala des Porenraumes zu entwickeln.

In dieser Arbeit wird ein existierendes, semi-analytisches Membranpolarisations-Modell auf 2D und 3D Impedanz-Netzwerke erweitert, welche numerisch gelöst werden und eine Gesamt-SIP-Antwort zu erhalten. Das Originalmodell verwendet zwei, mit einem elektrolytischen Fluid gefüllte Zylinder unterschiedlicher Größe, um einen Membranpolarisations-Effekt an deren Übergang zu simulieren. Das Modell ist bereits in der Lage, Grundeigenschaften von SIP-Spektren aus Labormessungen zu reproduzieren. Um eine realistischere Abbildung von porösen Materialien, wie zum Beispiel Sandsteinen, zu erreichen, werden unterschiedliche Zylinderkombinationen des Originalmodells zu einem Netzwerk vereinigt. Im Vorfeld der Netzwerkerweiterung wird das Originalmodell in mehreren Punkten überarbeitet, um mehrwertige und asymmetrische Elektrolyte sowie konzentrationsabhängige Ionenmobilitäten zu unterstützen. Anschließend wird das Originalmodell einer Sensitivitätsanalyse unterzogen, um es auf äquivalente Parameter hin zu untersuchen.

Die konstruierten Netzwerke werden mit realen Sandsteinen verglichen, für die sowohl die geoelektrischen als auch die petrophysikalischen Eigenschaften gemessen wurden. Die geometrischen Parameter des Netzwerkes (wie die Radien, Längen und ihre Häufigkeitsverteilungen) werden so gewählt, dass sie gemessene makroskopische Parameter, wie spezifische innere Oberfläche und Porosität wiedergeben. Hierzu werden mittels Quecksilberporosimetrie gemessene Radienverteilungen auf drei unterschiedliche Weisen interpretiert, die zunächst eine qualitative und dann eine quantitative Anpassung der simulierten SIP-Spektren an die gemessenen ermöglichen.

Die Simulationsergebnisse zeigen, dass das entwickelte Netzwerkmodell grundsätzlich in der Lage ist, gemessene SIP-Daten mit den hydraulischen Eigenschaften des untersuchten Materials in Verbindung zu bringen und zum Verständnis des Polarisationseffektes auf mikroskopischer Skala beizutragen.

Veröffentlichungen

Teilergebnisse aus dieser Arbeit, insbesondere Kapitel 4 betreffend, wurden mit Genehmigung der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik und Physik, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

- Stebner, H., Halisch, M., and Hördt, A. (2017). Simulation of membrane polarisation of porous media with impedance networks. *Near Surface Geophysics*, 15(6):563–578. Special Issue: Induced Polarization - narrowing the gap between theory and observations.

Tagungsbeiträge

- Stebner, H., Hördt, A., Bucker, M. (2014). Erweiterung eines analytischen Modells der Membranpolarisation im Hinblick auf Ionenwertigkeiten und Ionenmobilitäten. Seminar Hochauflösende Geoelektrik und Workshop des AK Induzierte Polarisation der DGG, Leipzig, 1.-2. Dezember 2014 (Poster).
- Stebner, H., Hördt, A., Bucker, M. (2015). Die Abhängigkeit der spektralen induzierten Polarisation von Elektrolyten, untersucht mit einem analytischen Modell der Membranpolarisation. 75. Jahrestagung der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft, Hannover, 23.-26. März 2015 (Poster).
- Stebner H. (2015). Simulation von 2D- und 3D-Porennetzwerken in der Spektralen Induzierten Polarisation (SIP). 26. Schmucker-Weidelt Kolloquium für Elektromagnetische Tiefenforschung, Dassel, 24. September 2015 (Vortrag).
- Stebner H., Hördt A., Bairlein K., Kuhn E., Rezaii N. (2015). Ein analytisches Modell zur Membranpolarisation in der SIP. Workshop des AK Induzierte Polarisation, Berlin, 30. September 2015 (Poster).
- Stebner H. (2015). Simulation von 2D- und 3D-Porennetzwerken in der Spektralen Induzierten Polarisation (SIP). Workshop des AK Induzierte Polarisation, Berlin, 30. September 2015 (Vortrag).
- Stebner H. (2016). Simulation von Porennetzwerken in der Spektralen Induzierten Polarisation (SIP). TU Bergakademie Freiberg, 1. Februar 2016 (Vortrag).

- Stebner H., Hördt A. (2016). Simulation von 2D und 3D Porennetzwerken in der Spektralen Induzierten Polarisation. 76. Jahrestagung der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft, Münster, 16. März 2016 (Vortrag).
- Stebner H., Hördt A. (2016). Simulation of membrane polarization for 2D and 3D pore networks. 4th International Workshop on Induced Polarization, 7. Juni 2016 (Vortrag).
- Stebner H., Hördt A. (2016). Simulation von Membranpolarisation in 2D und 3D Netzwerken. Seminar Hochauflösende Geoelektrik, Leipzig, 23 September 2016 (Vortrag).
- Stebner H., Halisch M., Hördt A. (2017). Simulation von Porennetzwerken in der Spektralen Induzierten Polarisation und Vergleich mit Labormessungen. 77. Jahrestagung der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft, Potsdam, 28. März 2017 (Vortrag).
- Stebner H., Halisch M., Hördt A. (2017). Simulation von Porennetzwerken in der Spektralen Induzierten Polarisation. 26. Schmucker-Weidelt Kolloquium für Elektromagnetische Tiefenforschung, Breklum, 27. September 2017 (Vortrag).
- Stebner H., Halisch M., Hördt A. (2017). A Network Model of Membrane Polarization to Simulate the Induced Polarization Response of Sandstone Samples. 23rd European Meeting of Environmental and Engineering Geophysics, Malmö, 3.-7. September 2017 (Poster).
- Stebner H., Halisch M., Hördt A. (2017). Simulation von Porennetzwerken in der Spektralen Induzierten Polarisation. Workshop des AK Induzierte Polarisation, Aachen, 5. Oktober 2017 (Vortrag).

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	5
Veröffentlichungen	7
1. Einleitung	11
2. Membranpolarisation	17
2.1. Die elektrische Doppelschicht	18
2.2. Frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit in der SIP	20
2.3. Die Marshall-Madden-Impedanz	21
3. Das 2-Zylinder-Modell	27
3.1. Formulierung des 2-Zylinder-Modells aus der Marshall-Madden-Impedanz	27
3.2. Erweiterung des 2-Zylinder-Modells	32
3.2.1. Erweiterung auf mehrwertige und asymmetrische Elektrolyte . .	33
3.2.2. Erweiterung auf variable Ionenmobilitäten	37
3.2.3. Erweiterung auf physikalische Impedanz und spezifischen Wider- stand	41
3.3. Sensitivitätsanalyse	42
3.3.1. Diskussion	49
4. Das Netzwerkmodell	63
4.1. Impedanznetzwerke	65
4.2. Innere Struktur poröser Medien	72
4.3. Porenverteilung anhand von fraktaler Dimension	77
4.3.1. Parameterstudie	79
4.4. Simulation realer Materialien	84
4.4.1. Diskussion der Ergebnisse	95
5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells	99
5.1. Neuformulierung der Porosität und der spezifischen inneren Oberfläche	100
5.2. Porenverteilung anhand von MICP-Daten-Anpassung	101
5.2.1. Diskussion des MICP Verfahrens	102
5.2.2. Neuformulierung der Netzwerkkonstruktion	103
5.2.3. Simulationsrechnungen	109
5.2.4. Diskussion der Simulationsergebnisse	110

5.3. Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien	111
5.3.1. Parameterstudie	114
5.3.2. Simulation realer Materialien	119
5.3.3. Diskussion der Simulationsergebnisse	124
5.4. Spezifischer Widerstand	128
5.4.1. Geometrisches Modell des spezifischen Widerstandes	131
5.4.2. Simulationsrechnungen	134
5.4.3. Diskussion der Simulationsergebnisse	136
6. Zusammenfassung und Ausblick	141
A. Anhang	145
A.1. Herleitung der umformulierten 2-Zylinder-Impedanz	145
A.2. Herleitung der Normierung der Marshall-Madden-Impedanz	147
A.3. Das erweiterte 2-Zylinder-Modell	148
A.4. Herleitung der Matrixgleichung des Netzwerkes	154
Literaturverzeichnis	159
Danksagung	165
Lebenslauf	167

1. Einleitung

Bei der Untersuchung der Untergrundbeschaffenheit, u.a. bei der Suche nach Grundwasser und Kohlenwasserstoffen oder bei der Exploration von Untergrundlagerstätten, ist die Bestimmung von hydraulischen Parametern mittels geophysikalischer Methoden von fundamentaler Bedeutung. Einer der wichtigsten hydraulischen Parameter ist die hydraulische Leitfähigkeit. Zum Stand dieser Arbeit gibt es keine Möglichkeit, die hydraulische Leitfähigkeit direkt aus geoelektrischen Parametern abzuleiten. Die Abschätzung der hydraulischen Leitfähigkeit erfolgt in der Literatur grundsätzlich über andere petrophysikalische Parameter, wie die Porosität oder die spezifische innere Oberfläche des Untergrundmaterials, die meist über empirische Zusammenhänge mit der elektrischen Leitfähigkeit bestimmt werden (Slater, 2007).

Die im Allgemeinen komplexe elektrische Leitfähigkeit des Untergrunds kann mittels geoelektrischer Methoden ermittelt werden, die sich in drei aufeinander aufbauende Methoden unterteilen lassen: Die Gleichstromgeoelektrik, die Induzierte Polarisation (IP) und die Spektrale Induzierte Polarisation (SIP) (Abbildung 1.1). Mit Hilfe der Gleichstromgeoelektrik wird ein empirischer Zusammenhang zwischen der Porenfluid-Leitfähigkeit und der Porosität des Untergrunds ausgenutzt, um auf die hydraulische Leitfähigkeit zu schließen. Die IP stellt eine Möglichkeit dar, die spezifische innere Oberfläche über die imaginäre Leitfähigkeit abzuschätzen (z.B. Weller et al., 2016). Hierbei wird der Polarisierungseffekt ausgenutzt, der sich durch die Wechselstrommessung, die im Gegensatz zur Gleichstromgeoelektrik bei der IP Anwendung findet, im Untergrund ausbildet. Bei der SIP wird die komplexe Leitfähigkeit des Untergrunds in einem niederfrequenten Bereich, typischerweise zwischen 1 mHz und 1 kHz, gemessen. Im Vergleich zur IP wird bei der SIP zusätzlich die Frequenz ermittelt, bei der die maximale Phasenverschiebung stattfindet. Mit Hil-

1. Einleitung

fe dieser Zusatzinformation wird versucht, die hydraulische Längenskala direkt mit den geoelektrischen Parametern in Verbindung zu bringen (Binley et al., 2005; Titov et al., 2010).

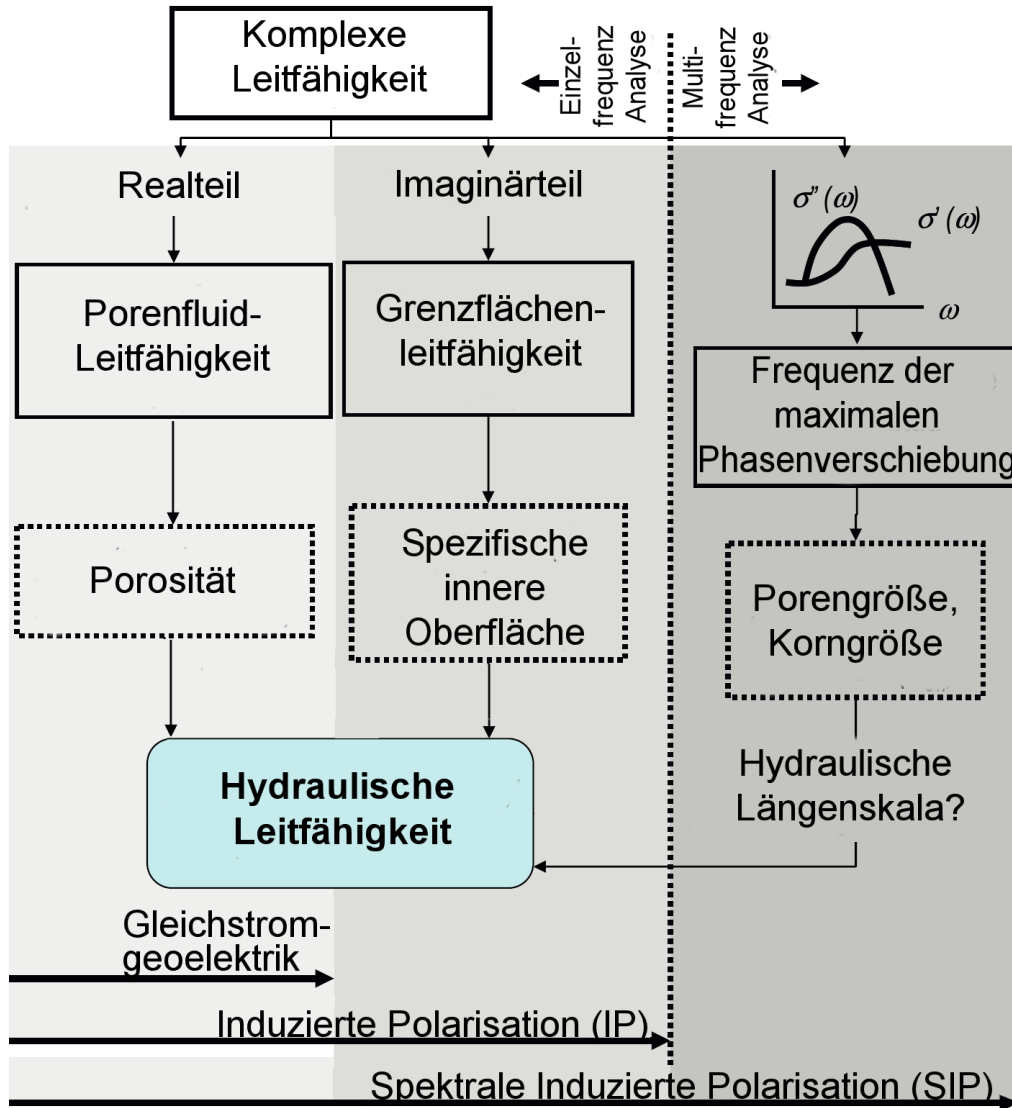


Abbildung 1.1: Skizze der Vorgehensweise zur Ermittlung der hydraulischen Leitfähigkeit mit den aufeinander aufbauenden geophysikalischen Methoden: Gleichstrom-geophysik, Induzierte Polarisation (IP) und Spektrale Induzierte Polarisation (SIP). Mit σ' und σ'' dem Real- und Imaginärteil der komplexen Leitfähigkeit des Untergrunds und ω der Messfrequenz. Abbildung modifiziert nach Slater (2007).

Studien zu empirischen Zusammenhängen zwischen geoelektrischen und hydraulischen Parametern zeigen eine gute Vorhersagbarkeit der gemessenen hydraulischen Parametern, die jedoch oft stark materialspezifisch ist und nicht auf andere Umge-

bungen übertragen werden kann (z.B. Zisser et al., 2010). Um eine größere Allgemeingültigkeit und simultane Vorhersagbarkeit der hydraulischen und elektrischen Eigenschaften zu erzielen, ist es notwendig, mechanistische Modelle zu entwickeln, die die Ursachen der Induzierten Polarisierung auf mikroskopischer Ebene beschreiben. Die zwei existierenden wichtigsten mechanistischen Modelle unterscheiden sich fundamental in ihrer geometrischen Konzeption. Die elektrochemische Polarisierung (oft auch als Sternschichtpolarisation bezeichnet) basiert auf der Annahme, dass der Polarisierungseffekt seinen Ursprung in der elektrischen Doppelschicht hat, die sich in einem Elektrolyt um elektrisch geladene Körner ausbildet. Bei einem anliegenden elektrischen Feld sammeln sich die unterschiedlich geladenen Ionen des Elektrolytes auf entgegengesetzten Seiten des Kornes und polarisieren es. Nach Abschalten des Feldes relaxieren die Ionenkonzentrationen in einer charakteristischen Zeit. Das elektrochemische Modell wurde zuerst von Schwarz (1962) vorgeschlagen und ist in den letzten Jahren weiterentwickelt worden (z.B. Leroy et al., 2008).

Im Gegensatz zum elektrochemischen Modell basiert das Modell der Membranpolarisation (z.B. Marshall and Madden, 1959; Friedrichsberg and Sidorowa, 1961) auf der Annahme, dass sich die elektrische Doppelschicht auf der Mineraloberfläche ausbildet, die den Porenraum umschließt. Bei Verengungen innerhalb des Porenraumes nähern sich die elektrischen Doppelschichten an und hindern, je nach Ladung der elektrischen Doppelschicht, eine der Ionensorten am Durchqueren. Beim Anliegen eines elektrischen Feldes entstehen Ionenkonzentrationsgradienten auf beiden Seiten der Verengung, welche nach dem Abschalten des Feldes relaxieren. Das Membranpolarisationsmodell nach Marshall and Madden (1959) wurde in den vergangenen Jahren numerisch (Blaschek and Hördt, 2009; Volkmann and Klitzsch, 2010) und analytisch (Bücker and Hördt, 2013b) im Hinblick auf geometrische und elektrolytische Parameter untersucht und ist Grundlage dieser Arbeit, in Zuge dessen es in Kapitel 2 vorgestellt wird.

Die Parametrisierung des Porenraumes im Modell nach Marshall and Madden (1959) erfolgt durch unterschiedliche Porenlängen des Porenbauches und -halses, sowie durch unterschiedliche effektive Ionenmobilitäten innerhalb des Porenhalses, in dem sich die elektrischen Doppelschichten überlappen. Bücker and Hördt (2013a) entwickelten ein darauf basierendes Modell, bestehend aus zwei Zylindern, die den Porenhals und -bauch darstellen (2-Zylinder-Modell). Die Berechnung der effektiven Ionenmobilitäten anhand der Zylinderradien ermöglicht es, den Porenraum nur anhand von geometrischen Parametern zu beschreiben. Das 2-Zylinder-Modell wurde

1. Einleitung

später im Hinblick auf die Abhängigkeit von der Temperatur, des pH-Wertes und der Salinität erweitert und zeigt eine gute Reproduzierbarkeit von Laborergebnissen (Bairlein et al., 2016; Hördt et al., 2016).

In Kapitel 3 wird das 2-Zylinder-Modell zunächst vorgestellt. Um eine größere Allgemeingültigkeit zu erzielen, wurde es im Zuge dieser Arbeit anschließend an mehreren Stellen modifiziert. So ist sowohl das ursprüngliche Modell als auch das 2-Zylinder-Modell für einwertige Elektrolyte, wie z.B. Kochsalzlösung, konzipiert. Um auch andere Ionenspezies unterstützen zu können, wurde das 2-Zylinder-Modell auf mehrwertige und asymmetrische Elektrolyte erweitert. In der elektrischen Doppelschicht treten erhöhte Ionenkonzentrationen auf, die zu einem die Ionenmobilität mindern den Effekt führen können, welcher durch die Einarbeitung der Debye-Hückel-Onsager Theorie der konzentrationsabhängigen Ionenleitfähigkeiten (Onsager, 1927) in der Erweiterung berücksichtigt wurde. Das 2-Zylinder-Modell weist, aufgrund seines Ursprungs im eindimensionalen Modell von Marshall and Madden (1959), nicht-physikalische Einheiten des spezifischen Widerstandes auf, die in der Erweiterung umformuliert wurden. Eine Sensitivitätsanalyse der Modellparameter schließt das Kapitel ab.

Das 2-Zylinder-Modell ist in der Lage, ein breites Spektrum an Ergebnissen zu produzieren (Hördt et al., 2017), welches unter realistischen Annahmen über die Porengrößen und -längen den Bereich abdecken kann, der aus Labormessungen folgt (z.B. Kruschwitz et al., 2016). Die Beschreibung des Porenraumes durch 2 Zylinder genügt jedoch nicht des eines realen makroskopischen porösen Materials, welches aus einer breiten Vielfalt an unterschiedlichen Porenradien und -längen besteht. So zeigen gemessene Radienverteilungen Werte in einem Bereich von typischerweise $\approx 0.01 - 50 \mu\text{m}$ (z.B. Weller et al., 2011).

Als ersten Schritt hin zu einer realistischeren Beschreibung des Probenmaterials wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Netzwerkmodell entwickelt, welches unterschiedliche Ausführungen des 2-Zylinder-Modells in einem Netzwerk kombiniert. Das Netzwerkmodell wird in Kapitel 4 vorgestellt. Traditionelle Arbeiten untersuchten anhand von gemessenen Porenradienverteilungen konstruierte Netzwerke aus Gleichstromwiderständen (Bahr, 1997; Bigalke, 1999). Maineult et al. (2017) schlugen eine Konstruktion von auf künstlichen Radienverteilungen basierenden SIP-Netzwerken vor. Die Netzwerkbausteine sind komplexe spezifische Widerstände, welche nach einem abgeleiteten Cole-Cole Modell berechnet werden, indem ein quadratischer Zusam-

menhang von Porenradien mit der Relaxationszeit hergestellt wird. Im Unterschied dazu verwendet die vorliegende Arbeit Bausteine aus unterschiedlichen Ausführungen des erweiterten 2-Zylinder-Modells, welches ein mechanistisches Modell des Polarisierungseffektes darstellt. Durch die im 2-Zylinder-Modells vollständig definierte Porengeometrie ist es möglich im Labor gemessene Porenvolumen-Verteilungen direkt zu verwenden.

Die SIP Antwort des gesamten Netzwerkes wird aus den SIP Antworten der einzelnen Impedanzbausteine berechnet und kann als Impedanz oder als komplexer spezifischer Widerstand erfolgen. Die Verteilung der Parameter des 2-Zylinder-Modells innerhalb des Netzwerkes beruht dabei auf der Annahme einer fraktalen Porenvolumenverteilung im Probenmaterial. Das so konstruierte Netzwerk wurde anschließend mit zwei Sandsteinen verglichen, bei denen sowohl die petrophysikalischen Parameter Porosität und spezifische innere Oberfläche als auch die SIP Spektren gemessen wurden, wobei zusätzliche Mikro-Computertomographie-Auswertungen verwendet wurden, um die Netzwerkparameter besser justieren zu können.

Es zeigte sich, dass die petrophysikalischen und geoelektrischen Eigenschaften des simulierten Netzwerkes bei geichbelassenen Elektrolytparametern maßgeblich von der Wahl der Porengrößenverteilung abhängen. In Kapitel 5 werden die verwendeten, gemessenen Porenradienverteilungen neu interpretiert und zwei Erweiterungen des Netzwerkmodells vorgeschlagen, die eine qualitative Anpassung der simulierten SIP Spektren an die gemessenen ermöglichen. Die Berechnung des spezifischen Widerstandes wird hierbei einer kritischen Untersuchung unterzogen und eine alternative Art der Berechnung vorgeschlagen, indem eine geometrische Betrachtung des Netzwerkmodells durchgeführt wird.

Ein zusammenfassender Ausblick in Kapitel 6 schließt die Arbeit ab.

2. Membranpolarisation

Die Induzierte Polarisation (IP) ist ein geophysikalisches Messverfahren, bei dem die komplexe elektrische Leitfähigkeit $\sigma^*(\omega)$, oder analog der komplexe spezifische elektrische Widerstand $\rho^*(\omega)$ des Untergrunds gemessen wird. Hierbei wird auf einem Untergrund oder an Laborproben mit einer Vier-Punkt-Anordnung von Elektroden gemessen, bei der zwei Elektroden einen Wechselstrom einspeisen und zwei Elektroden die Wechselspannung messen. Im Gegensatz zur Gleichstrom-Geoelektrik wird hierbei auch die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung gemessen (Abbildung 2.1).

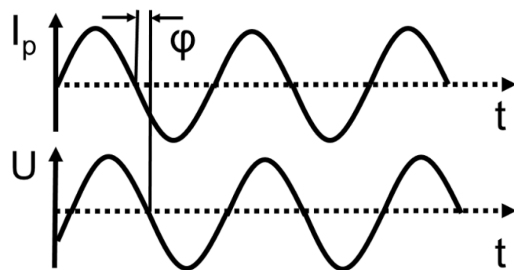


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer IP-Messung über der Zeit t bei einer festen Frequenz, mit eingespeisten Strom I_p und gemessener Spannung U , phasenverschoben um φ . Abbildung nach Bucker (2011).

Bei der Spektralen Induzierten Polarisation (SIP) wird mit Frequenzen gemessen, die typischerweise in einem niederfrequenten Bereich zwischen 1 mHz und 1 kHz liegen. Zusätzlich zu der in der IP gemessenen frequenzabhängigen Phasenverschiebung (Polarisationseffekt) lässt sich bei einer charakteristischen SIP-Messung auch die Frequenz der maximalen Phasenverschiebung ableiten (Abbildung 2.2.).

2. Membranpolarisation

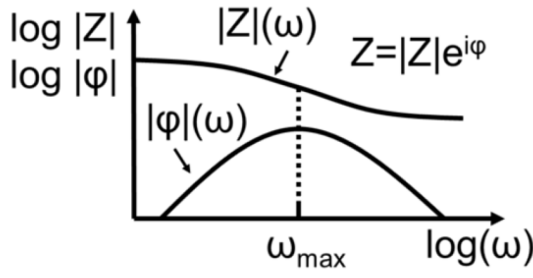


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer SIP-Messung über der Frequenz ω . Gemessener Betrag $|Z|$ und Phasenverschiebung $|\varphi|$ der Impedanz. Größte Phasenverschiebung bei einer charakteristischen Frequenz ω_{\max} . Abbildung nach Bucker (2011).

Die Ursache des Polarisierungseffektes liegt in der elektrischen Doppelschicht, die sich innerhalb des Elektrolyts an der (typischerweise negativ) geladenen Mineraloberfläche ausbildet. Der Polarisierungseffekt äußert sich in dem imaginären Teil der frequenzabhängigen Leitfähigkeit und wird durch das Membranpolarisationsmodell von Marshall and Madden (1959) beschrieben.

2.1. Die elektrische Doppelschicht

An einer (typischerweise) negativ geladenen Mineraloberfläche bildet sich im Elektrolyt eine elektrische Doppelschicht (EDL) aus, die, Leroy et al. (2013) folgend, durch das Triple-Layer-Model beschrieben werden kann (Abbildung 2.3, oben). Dabei lagern sich positiv geladene Kationen (in der Abbildung als M^+ bezeichnet) in der sogenannten Sternschicht an der Mineraloberfläche an und können sich dort nur tangential zur Oberfläche bewegen. Die Anlagerung von negativ geladenen Anionen (A^-) ist ebenfalls möglich, weist jedoch einen vernachlässigbaren Anteil auf. Außerhalb der Sternschicht folgt eine diffuse Schicht, in der die Konzentration der Kationen exponentiell ab- und die der Anionen zunimmt (Abbildung 2.3, unten) bis die Gleichgewichtskonzentration im freien Elektrolyt erreicht ist. Die Outer Helmholtz Plane (OHP) stellt die Scherebene dar, die zwischen der stationären Sternschicht und der beweglichen diffusen Schicht liegt. Das Potential, welches in der OHP vorherrscht, wird als das Zeta-Potential ζ bezeichnet und wird in guter Näherung als das Potential angenommen, welches in der Sternschicht vorherrscht. Die Ausdehnung der EDL kann durch die Debyelänge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 c_0}}, \quad (2.1)$$

mit N_A der Avogadro-Konstante ($6.0221 \cdot 10^{23}$ 1/mol), k_B der Boltzmann-Konstante ($1.3807 \cdot 10^{-23}$ J/K), e der Elementarladung ($1.6022 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 der elektrischen

2.1. Die elektrische Doppelschicht

Feldkonstante ($8.854 \cdot 10^{-12}$ As/Vm), c_0 der Ionenkonzentration im freien Elektrolyt (in mol/m³), ϵ_r der relativen Permittivität und T der Temperatur (in K) des Elektrolytes beschrieben werden. λ_D gibt die Entfernung zur Mineraloberfläche an, bei der das Oberflächenpotential auf $1/e$ (hier mit e , der Eulerschen Zahl) seines Wertes abgefallen ist. Für die betrachteten Silikatoberflächen und einer Ionenkonzentration von 1 mol/m³ beträgt $\lambda_D \sim 10$ nm. Die Abhängigkeit der EDL von elektrolytischen Parametern, wie Konzentration und pH-Wert, wurde u.a. in Hördt et al. (2016) untersucht.

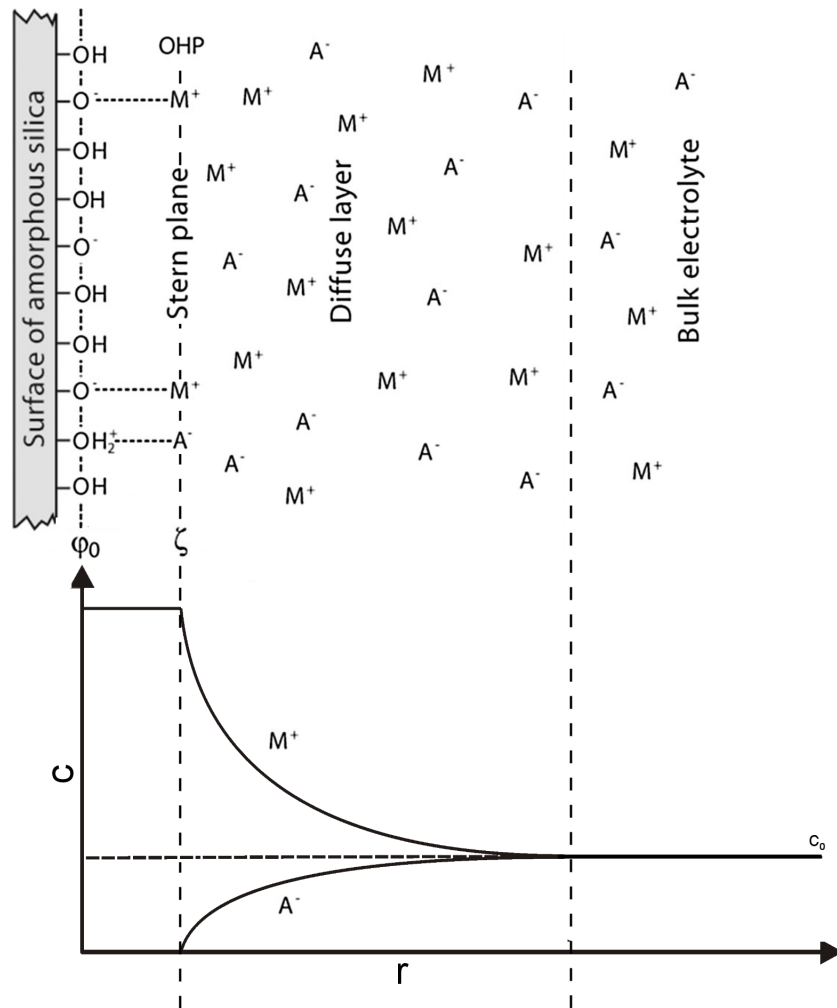


Abbildung 2.3: *Oben:* Beschreibung der EDL (oben) durch das Triple-Layer-Modell bestehend aus der Mineraloberfläche (Oberflächenpotential φ_0), der Sternschicht (Zetapotential ζ), der diffusen Schicht und des freien Elektrolyts, mit Kationen (M^+) und Anionen (A^-). *Unten:* Verläufe der Ionenkonzentration c über dem Abstand zur Oberfläche r . Abbildung modifiziert nach Leroy et al. (2013) und Knödel et al. (2004).

2.2. Frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit in der SIP

Die komplexe frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit, als Kehrwert des komplexen frequenzabhängigen spezifischen elektrischen Widerstandes

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{\rho^*(\omega)}, \quad (2.2)$$

kann aus dem erweiterten Durchflutungsgesetz der Maxwell-Gleichungen

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_S, \quad (2.3)$$

mit \mathbf{H} der magnetischen Feldstärke, hergeleitet werden. Es beschreibt den Zusammenhang zwischen magnetischen Wirbelfeldern und der elektrischen Stromdichte

$$\mathbf{J}_S = \mathbf{J}_l + \partial_t \mathbf{D}, \quad (2.4)$$

mit \mathbf{J}_l der Leitungsstromdichte und \mathbf{D} der dielektrischen Verschiebung. Durch Einsetzen der Materialgleichung

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}, \quad (2.5)$$

mit \mathbf{E} der elektrischen Feldstärke, und des Ohm'schen Gesetzes

$$\mathbf{J}_l = \sigma \mathbf{E}, \quad (2.6)$$

mit σ der elektrischen Leitfähigkeit, in den rechten Term lässt sich (2.4) umformulieren zu

$$\mathbf{J}_S = \sigma \mathbf{E} + \epsilon_0 \epsilon_r \partial_t \mathbf{E}. \quad (2.7)$$

Der zeitharmonische Ansatz des elektrischen Feldes

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{j\omega t}, \quad (2.8)$$

mit j der imaginären Einheit, $\omega = 2\pi f$ der Kreisfrequenz (in Hz) und t der Zeit (in s), liefert eine frequenzabhängige Stromdichte (Militzer and Weber, 1985):

$$\mathbf{J}_S(\omega) = (\sigma e^{j\omega t} + \epsilon_0 \epsilon_r j\omega e^{j\omega t}) \mathbf{E}_0. \quad (2.9)$$

Es wird angenommen, dass $\sigma^*(\omega) = \sigma e^{j\omega t}$ und $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_r e^{j\omega t}$ komplex sind. Analog zum Ohm'schen Gesetz lässt sich die effektive frequenzabhängige elektrische Leitfä-

higkeit in (2.9) in komplexer Schreibweise darstellen als

$$\sigma_{\text{eff}}^*(\omega) = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega) + j\omega\epsilon'(\omega) - \omega\epsilon''(\omega). \quad (2.10)$$

Die effektive frequenzabhängige elektrische Leitfähigkeit $\epsilon^*(\omega)$ hängt gleichwertig von der elektrischen Leitfähigkeit und der relativen Permittivität ab. Bei der Messung im niedrigen Frequenzbereich, wie es in der SIP üblich ist, werden die Terme $j\omega\epsilon'(\omega)$ und $-\omega\epsilon''(\omega)$ jedoch vernachlässigt und (2.10) geht über zu

$$\sigma_{\text{eff}}^*(\omega) = \sigma'(\omega) + j\sigma''(\omega). \quad (2.11)$$

Die elektrische Leitfähigkeit in Gesteinen setzt sich zusammen aus der Leitfähigkeit des Matrixmaterials, die in den meisten Fällen vernachlässigt werden kann, der realen Leitfähigkeit des Fluids σ_{el} und der frequenzabhängigen komplexen Leitfähigkeit der Grenzfläche $\sigma_s^*(\omega)$, die sich an der Grenze des Fluids zur Mineralmatrix ausbildet. Unter der Annahme, dass σ_{el} und $\sigma_s^*(\omega)$ sich ähnlich einer elektrischen Parallelschaltung verhalten, kann man für die gemessene Bulk-Leitfähigkeit vereinfacht schreiben:

$$\sigma_{\text{bulk}}(\omega) = \sigma_{\text{el}} + \sigma_s'(\omega) + j\sigma_s''(\omega), \quad (2.12)$$

wobei die Frequenzabhängigkeit von σ_{bulk} nur durch die Grenzflächenleitfähigkeit $\sigma_s^*(\omega)$ zustande kommt. Die stricte Trennung von Grenzflächen- und Fluidleitfähigkeit ist im realen Fall jedoch nicht gegeben, da die Grenzflächenleitfähigkeit auch von der Fluidleitfähigkeit abhängig ist.

2.3. Die Marshall-Madden-Impedanz

Eine ausführliche mechanistische Beschreibung der Membranpolarisation als Ursache des IP-Effektes entwickelten Marshall and Madden (1959), in deren 1-D Modell der Porenraum durch Längen und effektive Ionenmobilitäten parametrisiert wird. Sie betrachteten ein reales Material als ein Geflecht von Poren mit weiten Porenbäuchen und engen Porenhälsen (Abbildung 2.4, *oben*).

2. Membranpolarisation

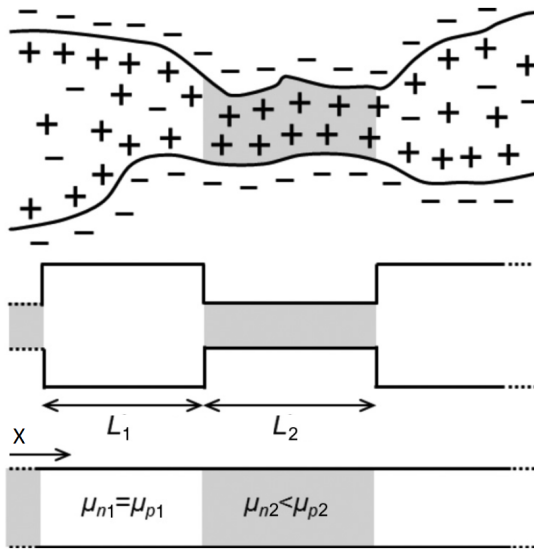


Abbildung 2.4: *Oben:* Schematische Darstellung des Porenraumes eines realen Materials mit einer negativ geladenen Mineraloberfläche. *Mitte:* Abstraktion des Porenraumes, mit weiten Porenbäuchen (weiß) und engen Porenhälsen (grau). *Unten:* Eindimensionales Modell nach Marshall and Madden (1959) mit Parametrisierung durch effektive Ionenmobilitäten μ_p und μ_n , sowie Längen L_1 und L_2 . Abbildung modifiziert nach Bückner and Hördt (2013b).

Für Kationen (Index p) und Anionen (Index n) eines vollständig dissoziierten Elektrolyts formulierten sie die Stromdichten $j_{p,n}$ (in A/m²) im eindimensionalen Raum zu

$$\begin{aligned} j_p &= -FD_p \partial_x c_p + F\mu_p c_p E \\ j_n &= -FD_n \partial_x c_n - F\mu_n c_n E, \end{aligned} \quad (2.13)$$

mit F der Faraday-Konstante (96485.3 C/mol) und E dem anliegenden elektrischen Feld in Richtung der Pore (X-Richtung, Abbildung 2.4). Dabei sind (im Folgenden für Index $k = p, n$) c_k die Ionenkonzentrationen (in mol/m³), μ_k die Ionenmobilitäten (in m²/Vs) und D_k die Diffusionskoeffizienten (in m²/s), die durch die Nernst-Einstein-Beziehung mit den Ionenmobilitäten verknüpft sind:

$$D_k = \frac{\mu_k k_B T}{e z_k}, \quad (2.14)$$

mit z_k den dimensionslosen, positiv formulierten Ionenwertigkeiten.

Der Ladungstransport durch Ionen findet in (2.13) aufgrund von zwei überlagerten Ionenströmen statt. Der Diffusionsterm $-FD_p \partial_x c_p$ drückt aus, dass Ionen stets bestrebt sind von hohen Konzentrationen hin zu niedrigen zu wandern. Das Verhalten wird durch das Konzentrationsgefälle $\partial_x c_k$ beschrieben und gilt für beide Ionensorten gleichermaßen (gleiches Vorzeichen). Die Stärke der Diffusion wird durch den Diffusionskoeffizienten bestimmt: Je höher die Ionenmobilität μ_k ist, desto schneller können die Ionen diffundieren, und je niedriger der Ordnungszustand (hohe Temperatur T) ist, desto schneller lösen sich Ionenansammlungen auf, was zu einer verstärkten Dif-

fusion führt. Der Migrationsterm $\pm F\mu_p c_p E$ drückt den Ladungstransport entlang des anliegenden elektrischen Feldes E aus, der proportional zur Beweglichkeit μ_k und der Konzentration c_k der Ionen ist. Hierbei ist zu beachten, dass die Bewegung der Kationen und Anionen entgegengesetzt gerichtet ist (unterschiedliches Vorzeichen der Terme). Zusätzlich sind beide Ionensorten aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung durch die Poisson-Gleichung miteinander gekoppelt:

$$\partial_x E = \frac{F}{\epsilon_0 \epsilon_r} (c_p - c_n). \quad (2.15)$$

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes lassen sich die Vorgänge innerhalb eines Porensystems, bestehend aus einem weiten Porenbauch (Abbildung 2.4, *mittig, weiß*) und einem engen Porenhals (Abbildung 2.4, *mittig, grau*) nach Marshall and Madden (1959) wie folgt beschreiben: Im weiten Porenbauch ist der Porenradius gegenüber der Debye-Länge λ_D so groß, dass der Einfluss der EDL vernachlässigbar wird und beide Ionensorten sich ungehindert entlang des elektrischen Feldes bewegen können. Im engen Porenhals überlappen die EDL der gegenüberliegenden Porenwände und hemmen die Bewegung der Anionen (bei einer negativ geladenen Mineraloberfläche), beziehungsweise der Kationen (bei einer positiv geladenen Mineraloberfläche). Der Porenhals wirkt also selektiv gegenüber einer Ionensorte. Durch die unterschiedliche Bewegungsgeschwindigkeit der selektierten Ionensorte im Porenbauch und Porenhals entsteht an der einen Seite des Porenhalses ein Konzentrationsüberschuss und auf der anderen ein Konzentrationsdefizit. Aufgrund der elektrostatischen Kopplung (2.15) hat dies auch einen Überschuss bzw. Defizit der komplementären Ionensorte zur Folge. Es entsteht ein globales Konzentrationsgefälle entlang des Porensystems, welches nach Abschalten des elektrischen Feldes wieder relaxiert.

Für einwertige und symmetrische Elektrolyte ist $z_p = z_n = 1$ und $c_{0p} = c_{0n} = c_0$, mit Index 0 für Konzentrationen im freien Elektrolyt. Für diesen Fall und für eine periodische Abfolge von Porenbäuchen (Index 1) und Porenhälsen (Index 2) der Längen L_1 und L_2 (in m), sowie unter weiteren Annahmen, wie z.B. kleiner Stromdichten, geben Marshall and Madden (1959) die Lösung des Gleichungssystems (2.13-2.15) als eine komplexe frequenzabhängige Impedanz $\hat{Z}(\omega)$ an (im Folgenden als Marshall-Madden-Impedanz bezeichnet):

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{L_1}{\mu_{p1} c_0 F} \left[t_{p1} + \frac{B}{A} t_{p2} + \frac{(S_2 - S_1)^2}{\frac{X_1(\omega) S_1}{(t_{p2})^2 t_{p1} \tanh X_1(\omega)} + \frac{A}{B} \frac{X_2(\omega) S_2}{(t_{p1})^2 t_{p2} \tanh X_2(\omega)}} \right], \quad (2.16)$$

2. Membranpolarisation

mit

$$X_i(\omega) = \sqrt{\frac{j\omega}{2D_{pi}t_{ni}}} \frac{L_i}{2}, \quad (2.17)$$

$$A = \frac{L_1}{L_2}, \quad (2.18)$$

$$B = \frac{D_{p1}}{D_{p2}}, \quad (2.19)$$

$$S_i = \frac{t_{ni}}{t_{pi}}, \quad (2.20)$$

mit $i = 1, 2$, c_0 der Gleichgewichtskonzentration im freien Elektrolyt sowie den (für einwertige Ionen vereinfachten) Diffusionskoeffizienten

$$D_{ki} = \frac{\mu_{ki}k_B T}{e} \quad (2.21)$$

und den (für einwertige und symmetrische Elektrolyte vereinfachten) Hittorf'schen Überföhrungszahlen, im Folgenden als Transportzahlen bezeichnet:

$$t_{ki} = \frac{\mu_{ki}}{\mu_{pi} + \mu_{ni}}. \quad (2.22)$$

Die Transportzahlen t_{ki} geben den Anteil der k -ten Ionensorte am Gesamtstrom an und werden für gleiche Ionenmobilitäten zu $t_p = t_n = \frac{1}{2}$. Da (2.16) die Lösung des eindimensionalen Gleichungssystems (2.13-2.15) darstellt, ist (2.16) in den Einheiten Ωm^2 formuliert.

Die Marshall-Madden-Impedanz ist durch die für das gesamte Porensystem gültigen elektrolytischen Parameter T und c_0 sowie durch die porengeometrieabhängigen Größen μ_{ki} und L_i (Abbildung 2.4, *unten*) parametrisiert. Erste Versuche den Porenquerschnitt bei der Berechnung der Impedanz mit einzubeziehen wurden von Buchheim and Irmer (1979) unternommen, die für die Randbedingungen der periodischen Porenabfolge zusätzlich die Stetigkeit des Porenquerschnittes forderten. Zusätzlich wurden Ionenwertigkeiten und -konzentrationen bei der Berechnung der Transportzahlen einbezogen. Den Einfluss der EDL formulierten sie als einen Korrekturfaktor der Ionenkonzentrationen. Buchheim and Irmer (1979) schlugen weiterhin für zukünftige Arbeiten vor, an Stelle des Korrekturfaktors eine Mittelung der Ionenkonzentration über den Porenquerschnitt zu verwenden. Titov et al. (2002) entwickelten ein Modell für den Spezialfall der Sandsteine, für den die Annahme von langen wei-

ten Porenbäuchen und kurzen engen Porenhälsen gut erfüllt ist ($L_2 \ll L_1$), und das unter dem Namen „short narrow pores“ (SNP) in der Literatur bekannt wurde. Studien an numerischen Simulationen auf Basis des Marshall-Madden-Modells wurden von Blaschek and Hördt (2009) (1-D, 2-D) und Volkmann and Klitzsch (2010) (3-D) durchgeführt. Während Blaschek and Hördt (2009) die EDL, wie Marshall and Madden (1959), anhand von unterschiedlichen effektiven Ionenmobilitäten der unterschiedlichen Poren berücksichtigten, modellierten Volkmann and Klitzsch (2010) eine zusätzliche EDL der Dicke λ_D an der Porenoberfläche, in der die Kationen-Mobilität (bei positiv geladener Mineraloberfläche) vermindert ist.

Allen Arbeiten gemeinsam ist die Ableitung einer quadratischen Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Porenlänge. Während bei Titov et al. (2002) die Länge des engen Porenhalses L_2 ausschlaggebend ist, zeigten die Untersuchungen von Blaschek and Hördt (2009) und Volkmann and Klitzsch (2010) eine Abhängigkeit von der Länge L_1 des weiten Porenbauches. Bucker and Hördt (2013b) konnten diese Diskrepanz auflösen, indem sie zwei Relaxationszeit-Regime herausarbeiteten, das SNP Regime, in dem L_2 dominant ist und das „long narrow pore“ (LNP) Regime, in dem L_1 dominant ist. Die Bezeichnung LNP wurde von Bucker and Hördt (2013b) als Gegenpol zu der Bezeichnung SNP gewählt. Da diese Bezeichnung missverständlicher Weise implizieren könnte, dass der enge Porenhals länger sein muss als der weite Porenbauch, wird in dieser Arbeit, wie von Hördt et al. (2017) vorgeschlagen, im Folgenden die Bezeichnung „wide pore“ (WP) Regime verwendet, um auszudrücken, dass die Länge L_1 des weiten Porenbauches bei der Bestimmung der Relaxationszeit dominant ist. Der Übergang zwischen den beiden Regimen ist durch die Verhältnisse der Parameter definiert, und ist von Bucker and Hördt (2013b) näherungsweise als

$$\frac{L_1}{L_2} \gg 0.79 \left(\frac{\mu_{n1}}{\mu_{n2}} + 1 \right) \quad (2.23)$$

angegeben, mit \ll für WP und \gg für SNP.

Das Marshall-Madden-Modell wurde später im Hinblick auf eine geometrische Formulierung des Porenraumes von Bucker and Hördt (2013a) zu einem 2-Zylinder-Modell erweitert.

3. Das 2-Zylinder-Modell

Eine Vereinheitlichung der Porenraumbeschreibung des Marshall-Madden-Modells auf eine reine geometrische Beschreibung des Porenraumes entwickelten Bücke and Hördt (2013a) in ihrem 2-D Modell, welches auf zwei unterschiedlich großen Zylindern basiert. Das 2-Zylinder-Modell wird zunächst beschrieben und existierende Erweiterungen skizziert. Anschließend werden Erweiterungen an dem Marshall-Madden-Modell und dem 2-Zylinder-Modell vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit in Vorbereitung der Formulierung des Netzwerk-Modells im nächsten Kapitel, durchgeführt worden sind. Eine Sensitivitätsstudie der Modellparameter schließt das Kapitel ab.

3.1. Formulierung des 2-Zylinder-Modells aus der Marshall-Madden-Impedanz

Die Parametrisierung des Porenraumes durch Ionenmobilitäten μ_{ki} und Porenlängen L_i nach Marshall and Madden (1959) erschwert den Zugang zu hydrologischen Parametern, wie z.B. der hydraulischen Permeabilität, die unter anderem auch vom Porenquerschnitt abhängt. Bereits Buchheim and Irmer (1979) schlugen vor, den Porenquerschnitt in der Berechnung der Ionenkonzentration zu berücksichtigen.

Bücke and Hördt (2013a) entwickelten ein Modell, in dem das Porensystem durch rein geometrische Parameter beschrieben wird. Hierzu werden die eindimensionalen Porenbäuche und -hälse des Marshall-Madden-Modells durch Zylinder unterschiedlicher Radien r_1 , r_2 (Porenbauch und Porenhals, in m) und Längen L_1 , L_2 ersetzt (Abbildung 3.1). Die Porenbäuche und -hälse sind, wie beim Marshall-Madden Modell, periodisch angeordnet.

3. Das 2-Zylinder-Modell

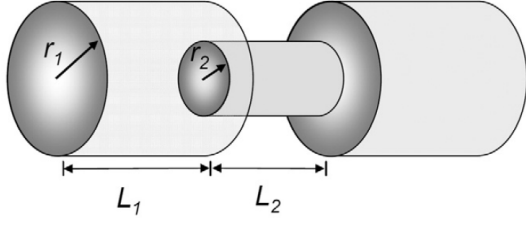


Abbildung 3.1: Das 2-Zylinder-Modell, bestehend aus zwei periodisch angeordneten Poren unterschiedlicher Radien r_i und Längen L_i , mit $i = 1, 2$ und ausgebildete EDL an den Poreninnenwänden (grau). Abbildung nach Hördt et al. (2016).

Die vier Ionenmobilitäten μ_{p1} , μ_{p2} und μ_{n1} , μ_{n2} , die in das Ursprungsmodell als Eingangsparameter eingehen, werden hier in Abhängigkeit der Zylinderradien und unter Einbezug der EDL Theorie berechnet:

$$\mu_{ki} = \mu_{0k} \tilde{b}_{ki}, \quad (3.1)$$

mit μ_{0k} den Ionenmobilitäten der Ionenspezies ($k = p, n$). Der Stromtransport ist von der Ladungsdichte abhängig, welche durch den Faktor \tilde{b}_{ki} repräsentiert wird. \tilde{b}_{ki} entspricht im einfachsten Fall (keine Berücksichtigung der Sternschicht) \bar{b}_{ki} , der Mittelung der Ionenkonzentrationen $c_{ki}(r)$ über den Porenquerschnitt, normiert auf den Radius r_1 des (weiten) Porenbauches und die Gleichgewichtskonzentration c_0 :

$$\bar{b}_{ki} = \frac{2}{c_0 r_1^2} \int_0^{r_i} c_{ki}(r) r dr. \quad (3.2)$$

Die Ionenkonzentrationen in der diffusen Schicht hängen vom Abstand r zur Porenwand ab (Butt et al., 2003):

$$\begin{aligned} c_{pi}(r) &= c_0 \exp\left(-\frac{e\varphi_i(r)}{k_B T}\right) \\ c_{ni}(r) &= c_0 \exp\left(+\frac{e\varphi_i(r)}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (3.3)$$

mit $\varphi_i(r)$ dem Potential der diffusen Schicht (in V), welches nach Hunter (1981) für zylinderförmige Poren mit dem Radius r_0 berechnet werden kann zu

$$\varphi_i(r) = \zeta \frac{J_0(j\kappa r)}{J_0(j\kappa r_i)}, \quad (3.4)$$

mit ζ dem Zeta-Potential (in V), J_0 den Besselfunktionen erster Art und $\kappa = 1/\lambda_D$ der inversen Debyelänge. Die Sternschicht kann, Bückner and Hördt (2013a) folgend,

3.1. Formulierung des 2-Zylinder-Modells aus der Marshall-Madden-Impedanz

durch den Partitions-Koeffizienten f_Q berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned}\tilde{b}_{pi} &= \frac{\bar{b}_{pi} - f_Q r_i^2 / r_1^2}{1 - f_Q}, \quad \tilde{b}_{ni} = \bar{b}_{ni} \quad (\text{für negativ geladene Oberflächen}) \\ \tilde{b}_{ni} &= \frac{\bar{b}_{ni} - f_Q r_i^2 / r_1^2}{1 - f_Q}, \quad \tilde{b}_{pi} = \bar{b}_{pi} \quad (\text{für positiv geladene Oberflächen})\end{aligned}\tag{3.5}$$

f_Q nimmt die Werte zwischen 0 und 1 ein und beschreibt den Anteil der Sternschicht an der Grenzflächenleitfähigkeit. Für $f_Q = 0$ wird die Sternschicht nicht berücksichtigt und es gilt $\tilde{b}_{pi} = \bar{b}_{pi}$ und $\tilde{b}_{ni} = \bar{b}_{ni}$. Hierbei ist zu beachten, dass die Formulierung von (3.5) einen Unterschied zu der von Bückner und Hördt (2013a) aufweist, wo der Faktor r_i^2 / r_1^2 fehlt. Die genaue Abfolge der Berechnung ist: Mittelung über den Porenquerschnitt \rightarrow Sternschichtkorrektur \rightarrow Normierung auf die weite Pore. Wird der Normierungsfaktor r_i^2 / r_1^2 bereits mit der Mittelung über den Porenquerschnitt (3.3) berücksichtigt, also noch vor der Sternschichtkorrektur (3.5), so muss er in der Sternschichtkorrektur als Vorfaktor von f_Q mit eingehen. Es ist zu beachten, dass diese Abfolge in Bückner und Hördt (2013a) sowie den darauf aufbauenden Arbeiten Bairlein et al. (2016) und Hördt et al. (2016) nicht hinreichend präzise dargestellt wird, die Implementierung der Berechnung jedoch korrekt erfolgte.

Bückner und Hördt (2013b) formulierten die Marshall-Madden-Impedanz (2.16) um, um eine Form des Gleichstrom-Limits, der Polarisierbarkeit und der Zeitkonstanten zu erhalten, wie sie in der Literatur, zum Beispiel bei Cole-Cole Modellen, oft gebräuchlich ist. Mit den neu eingeführten Zeitkonstanten

$$\tau_i = \frac{L_i^2}{8D_{pi}t_{ni}}\tag{3.6}$$

geben sie die frequenzabhängige Impedanz an, welche im Folgenden als 2-Zylinder-Impedanz bezeichnet wird:

$$\hat{Z}(\omega) = \hat{Z}_{DC} \left[1 - \eta_0 \left(1 - \frac{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}}{\frac{L_1}{\tau_1} \sqrt{j\omega\tau_1} \coth \sqrt{j\omega\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2} \sqrt{j\omega\tau_2} \coth \sqrt{j\omega\tau_2}} \right) \right],\tag{3.7}$$

mit dem Gleichstrom-Grenzfall

$$\hat{Z}_{DC} = \frac{k_B T}{c_0 e F} \left[\frac{L_1}{D_{p1} + D_{n1}} + \frac{L_2}{D_{p2} + D_{n2}} + m_0 \right],\tag{3.8}$$

und der Polarisierbarkeit

$$\eta_0 = \frac{k_B T}{c_0 e F} \frac{m_o}{\hat{Z}_{DC}}.\tag{3.9}$$

3. Das 2-Zylinder-Modell

Dabei ist

$$m_0 = \frac{8(t_{n2}t_{p1} - t_{n1}t_{p2})^2}{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}} \quad (3.10)$$

ein Term, der durch das Kreuzprodukt der Transportzahlen definiert wird. Bei gleich großen Poren ist $m_0 = 0$ und der IP-Effekt verschwindet (Polarisierbarkeit=0).

Das 2-Zylinder-Modell wurde in verschiedenen Arbeiten auf die Erklärung von gemessenen Daten hin untersucht. Bairlein et al. (2016) untersuchten die Temperaturabhängigkeit und wiesen gute Resultate bei der Reproduktion von Labormessungen nach. Das Zeta-Potential ζ und der Partitions-Koeffizient f_Q gehen als freie Parameter in das 2-Zylinder-Modell ein. Eine Möglichkeit, diese Parameter in Abhängigkeit des pH-Wertes und c_0 zu berechnen, schlugen Hördt et al. (2016) vor, indem sie eine Implementierung der Theorie von Parkhurst and Appelo (2013) des Simulations-Programms PHREEQC verwendeten. Die Untersuchungen zeigten eine gute Übereinstimmung mit Laborversuchen, wie z.B. den Anstieg und den anschließenden Abfall der imaginären Leitfähigkeit mit steigender Ionenkonzentration c_0 .

Um das Simulations-Programm PHREEQC nicht separat vorschalten zu müssen, wurde anhand von PHREEQC Simulationen von Bielefeld (2014) eine Parametrisierung des Zeta-Potentials ζ und des Partitions-Koeffizienten f_Q durch den pH-Wert und die Konzentration entwickelt. Hierbei gilt für das Zeta-Potential ζ :

$$\zeta(\hat{c}_0, pH) = \frac{M(\hat{c}_0)}{2} (\tanh(b(\hat{c}_0) \cdot pH + d(\hat{c}_0)) - 1) \quad (3.11)$$

mit den konzentrationsabhängigen Koeffizienten

$$M(\hat{c}_0) = -0.00650646 \cdot \hat{c}_0^{-0.737038 - 0.0459415 \cdot \ln(\hat{c}_0)} \quad (3.12)$$

$$b(\hat{c}_0) = -0.51982 + 0.040603 \cdot \ln(\hat{c}_0) + 0.0043671 \cdot \ln(\hat{c}_0)^2 \quad (3.13)$$

$$d(\hat{c}_0) = 3.21781 - 0.182384 \cdot \ln(\hat{c}_0) - 0.0236443 \cdot \ln(\hat{c}_0)^2 \quad (3.14)$$

und mit $\hat{c}_0 = c_0/1000$ in mol/L. Hierbei ist zu beachten, dass die Parametrisierung nur für $T = 298.15 \text{ K} = 25 \text{ °C}$, Silikat-Mineraloberflächen und einwertige Elektrolyte durchgeführt worden ist und auch nur in diesen Fällen verwendet werden sollte. Für abweichende Temperaturen bietet sich eine empirische Temperaturkorrektur für Silikat-Mineraloberflächen nach Revil et al. (1999) an:

$$\zeta(T) = (0.017 \cdot (T - 273.15) + 0.57) \cdot \zeta(25 \text{ °C}). \quad (3.15)$$

3.1. Formulierung des 2-Zylinder-Modells aus der Marshall-Madden-Impedanz

Für den Partitions-Koeffizienten f_Q gilt:

$$f_Q(\hat{c}_0, pH) = a(\hat{c}_0) \cdot \operatorname{arcsinh}(b(\hat{c}_0) \cdot pH + c(\hat{c}_0)) + d(\hat{c}_0), \quad (3.16)$$

mit den konzentrationsabhängigen Koeffizienten

$$a(\hat{c}_0) = -0.0002 - 0.0156 \cdot \ln(\hat{c}_0) + 0.01 \cdot \ln(\hat{c}_0)^2 + 0.0014 \cdot \ln(\hat{c}_0)^3 \quad (3.17)$$

$$b(\hat{c}_0) = 0.735 \cdot \hat{c}_0^{-0.13} \quad (3.18)$$

$$c(\hat{c}_0) = -3.89 - 0.868 \cdot \hat{c}_0^{-0.333} \quad (3.19)$$

$$d(\hat{c}_0) = -0.009 + 0.635 \cdot \operatorname{asec}(1.19 + 8.74 \cdot \hat{c}_0). \quad (3.20)$$

Auch hier ist zu beachten, dass die Parametrisierung nur für Silikat-Mineraloberflächen und einwertige Elektrolyte gültig ist.

Ein exemplarischer Überblick über den Verlauf von ζ und f_Q über c_0 und pH ist in Abbildung 3.2 zu sehen.

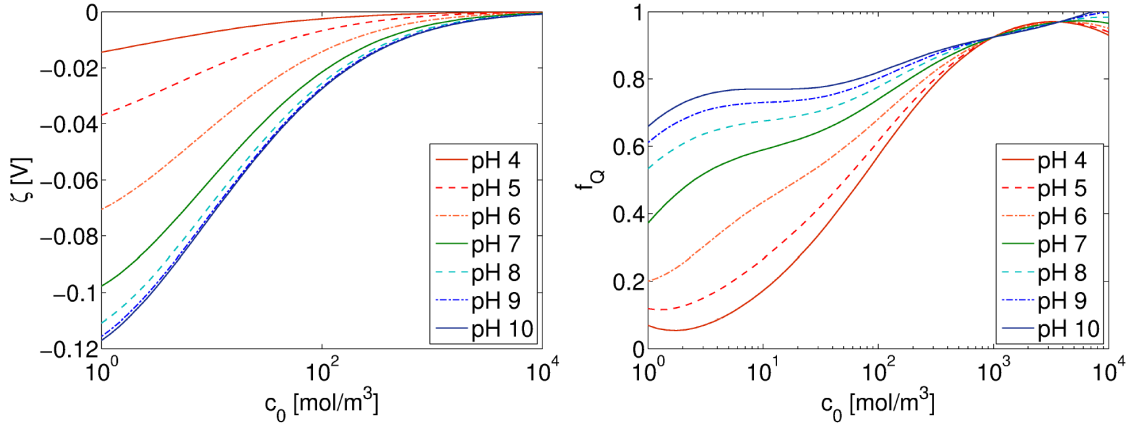


Abbildung 3.2: Das Zeta-Potential ζ (*links*) und der Partitions-Koeffizient f_Q (*rechts*) in der Parametrisierung nach Bielefeld (2014) über der Ionenkonzentration c_0 für verschiedene pH-Werte. Abbildung nach Bairlein (2017).

Analog zur Gleichung (2.23) (Übergang zwischen den Regimen der Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Porenlänge der Marshall-Madden-Impedanz) entwickelten Hördt et al. (2017) eine ähnliche Gleichung für das 2-Zylinder-Modell. Im Gegensatz zu Bucker and Hördt (2013b), die den Übergang durch Porenlängen- und Ionenmobilitätenverhältnisse charakterisierten, leiteten Hördt et al. (2017) die Gleichung in

3. Das 2-Zylinder-Modell

Abhängigkeit der Porenradien und -Längenverhältnisse her:

$$\frac{L_1}{L_2} \begin{matrix} \ll \\ \gg \end{matrix} 0.8 \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2 \frac{\alpha}{\beta}, \quad (3.21)$$

mit \ll für WP-Regime und \gg für SNP-Regime und $\alpha^2 = \tilde{b}_{p2}/\tilde{b}_{n2}$ und $\beta^2 = \tilde{b}_{p2}\tilde{b}_{n2}$ einem Effektivitäts- respektive Schiefeparameter. Der die beiden Regime separierende Fall

$$\frac{L_1}{L_2} \sim \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^2 \quad (3.22)$$

weist, in Übereinstimmung mit Bückner and Hördt (2013a), führt zu einer maximalen Phasenverschiebung.

3.2. Erweiterung des 2-Zylinder-Modells

Im Vorfeld der Erweiterung auf Netzwerke wurde das 2-Zylinder-Modell im Rahmen dieser Arbeit in mehreren Punkten erweitert:

- Sowohl das 2-Zylinder-Modell als auch das ursprüngliche Modell von Marshall und Madden wurden für symmetrische und einwertige Elektrolyte, wie z.B. Natriumchlorid (NaCl), ausgearbeitet. Um eine breitere Untersuchbarkeit mit unterschiedlichen Elektrolyten zu ermöglichen, wurde das 2-Zylinder-Modell auf die Verwendung von mehrwertigen und asymmetrischen Elektrolyten, wie z.B. Calciumchlorid (CaCl₂), verallgemeinert.
- Die Ionenmobilität wurde im Marshall-Madden-Modell als konstant angenommen. Bei Matrixoberflächen mit besonders hoher Oberflächenladung können in der EDL, besonders in der Nähe der Porenwände, so hohe Werte der Ionenkonzentrationen auftreten, dass die Ionenmobilität abnimmt. Um die Aussagekraft des Modells bei unterschiedlichen Labor- und Feldversuchen zu steigern, wurde dieser Effekt in die Berechnung implementiert.
- Aufgrund seines Ursprungs im eindimensionalen Modell von Marshall und Madden, welches keine Querschnittflächen der Poren berücksichtigt, berechnet das 2-Zylinder-Modell die Impedanz in Ωm^2 . Die spätere Vergleichbarkeit des Netzwerkmodells mit realen Medien erforderte es, die Impedanz in der physikalischen Einheit Ω oder den spezifischen Widerstand in Ωm berechnen zu können. Dazu wurde das 2-Zylinder-Modell unter der Berücksichtigung der Querschnittflächen der Poren modifiziert und durch einen umliegenden Zylinder erweitert.

Die vorgenommenen Erweiterungen werden in den folgenden Unterkapiteln detailliert erläutert. Das endgültige, in Kapitel 4 verwendete erweiterte 2-Zylinder-Modell, ist der Übersicht halber im Anhang A.3 zusammengefasst.

3.2.1. Erweiterung auf mehrwertige und asymmetrische Elektrolyte

Die Herleitung der 2-Zylinder-Impedanz (3.7) wurde von Bückner and Hördt (2013b) aus der ursprünglichen Gleichung von Marshall and Madden (1959), unter Einbezug von Diffusionskoeffizienten und Transportzahlen, hergeleitet, die nur für einwertige und symmetrische Elektrolyte ($z_p = z_n = 1$ und $c_{0p} = c_{0n} = c_0$) gültig sind (2.22 und 2.21). Für mehrwertige und asymmetrische Elektrolyten, wie z.B. bei CaCl_2 sind die Formeln der Diffusionskoeffizienten und Transportzahlen nicht mehr gültig, da CaCl_2 sowohl unterschiedliche Ionenwertigkeiten ($z_{\text{Ca}^{+}} = 2 \cdot z_{\text{Cl}^{-}}$) als auch unterschiedliche Ionenkonzentrationen ($c_{\text{Ca}^{+}} = 0.5 \cdot c_{\text{Cl}^{-}}$, im vollständig dissoziierten Zustand) aufweist. Beginnend mit der Grundgleichung (2.16) nach Marshall and Madden (1959), bis hin zur Formulierung (3.7) nach Bückner and Hördt (2013b), wird das Impedanzmodell im Folgenden auf mehrwertige und asymmetrische Elektrolyte erweitert.

Um die Marshall-Madden-Impedanz (2.16) auf mehrwertige und asymmetrische Elektrolyte zu erweitern, werden im ersten Schritt die Diffusionskoeffizienten D_{ki} und Transportzahlen t_{ki} durch ihre allgemeingültigen Formen nach Nernst

$$D_{ki} = \frac{\mu_{ki} k_B T}{z_k e} \quad (3.23)$$

und Hittorf

$$t_{ki} = \frac{z_k \mu_{ki} c_{0k}}{z_p \mu_{pi} c_{0p} + z_n \mu_{ni} c_{0n}} \quad (3.24)$$

ersetzt. Es ist zu beachten, dass Ionenwertigkeiten, deren Zahlenwerte in der Literatur sowohl positiv als auch negativ vorzufinden sind, in dieser Arbeit stets positiv definiert sind. Die bei asymmetrischen Elektrolyten nun vorkommenden, unterschiedlichen Ionenkonzentrationen im freien Elektrolyt c_{0k} der beiden Ionensorten lassen sich aus der ursprünglich in der Marshall-Madden-Impedanz (2.16) vorkommenden Gleichgewichtskonzentration c_0 berechnen zu:

$$\begin{aligned} c_{0p} &= c_0 \cdot z_n / \min(z_p, z_n) \\ c_{0n} &= c_0 \cdot z_p / \min(z_p, z_n). \end{aligned} \quad (3.25)$$

3. Das 2-Zylinder-Modell

c_0 entspricht in dieser Formulierung der molaren Anfangskonzentration des undissoziierten Moleküls. Eine vollständige Dissoziation des Moleküls in Ionen hat bei asymmetrischen Elektrolyten zur Folge, dass Ionen mit kleinerer Wertigkeit höher konzentriert sind als die Gegenionen mit größerer Wertigkeit.

Im zweiten Schritt wird untersucht wie sich c_0 in (2.16) durch die nun unterschiedlich möglichen Ionenkonzentrationen c_{0p} und c_{0n} ausdrücken lassen kann. Unter der Bedingung, dass bei zwei gleich großen Poren der Polarisierungseffekt verschwinden muss, nimmt (2.16) die Form des elektrischen Widerstandes zweier Zylinder gleichen Radius an und es folgt:

$$\begin{aligned}\mu_{pi} &= \mu_p, \mu_{ni} = \mu_n \\ t_{pi} &= t_p, t_{ni} = t_n \\ D_{pi} &= D_p, D_{ni} = D_n \\ S_i &= S \\ B &= 1,\end{aligned}\tag{3.26}$$

und (2.16) wird zu

$$\hat{Z} = \frac{L_1}{\mu_p c_0 F} \left(t_p + \frac{1}{A} t_p \right) = \frac{t_p}{\mu_p c_0 F} (L_1 + L_2).\tag{3.27}$$

Der Gleichstromfall-Ausdruck (3.27) für das 2-Zylinder-Modell wird im nächsten Schritt mit dem elektrischen Widerstand zweier miteinander verbundener, gleichgroßer Zylinder, die mit einem mehrwertigen und asymmetrischen Elektrolyten befüllt sind, verglichen. Mit $F(z_p \mu_p c_{0p} + z_n \mu_n c_{0n})$ der elektrolytischen Gesamtleitfähigkeit beider Ionensorten entlang der Länge $L_1 + L_2$ beider Zylinder, ergibt sich der Widerstand zu

$$\hat{R}_{zyl} = \frac{1}{F(z_p \mu_p c_{0p} + z_n \mu_n c_{0n})} (L_1 + L_2).\tag{3.28}$$

Hierbei ist zu beachten, dass \hat{R}_{zyl} als ein eindimensionaler Widerstand mit den Einheiten Ωm^2 formuliert ist, um ihn mit der Marshall-Madden-Impedanz vergleichbar zu machen und die Normierung auf den Zylinderquerschnitt bei der Berechnung des Widerstandes in (3.28) entfällt.

3.2. Erweiterung des 2-Zylinder-Modells

Der Vergleich beider Ausdrücke (3.28) und (3.27) ergibt

$$\frac{1}{(z_p \mu_p c_{0p} + z_n \mu_n c_{0n})F} (L_1 + L_2) = \frac{t_p}{\mu_p c_0 F} (L_1 + L_2), \quad (3.29)$$

und mit (3.24) folgt

$$c_0 = c_{0p} z_p. \quad (3.30)$$

Im Fall von einwertigen Elektrolyten gilt $z_p = z_n = 1$ und es wird $c_{0n} = c_{0p} = c_0$ in (3.25) und (3.30). Es ist jedoch zu beachten, dass für mehrwertige und asymmetrische Elektrolyte c_0 in (2.16) durch die kationische Konzentration (3.30) ersetzt wird.

Um die Marshall-Madden-Impedanz (2.16) in eine, bei Impedanzen oft verwendeten, Form des Gleichstrom-Limits, der Polarisierbarkeit und der Zeitkonstanten zu überführen, wird analog zu Bückner und Hördt (2013b) eine Umformulierung vorgenommen, wobei hier (3.30) berücksichtigt wird (für genaue Herleitung siehe Anhang A.1):

$$\hat{Z}(\omega) = \hat{Z}_{DC} \left[1 - \eta_0 \left(1 - \frac{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}}{\frac{L_1}{\tau_1} \sqrt{j\omega\tau_1} \coth \sqrt{j\omega\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2} \sqrt{j\omega\tau_2} \coth \sqrt{j\omega\tau_2}} \right) \right], \quad (3.31)$$

mit dem Gleichstrom-Grenzfall

$$\hat{Z}_{DC} = \frac{k_B T}{eF} \left[\frac{L_1}{D_{p1} G_p + D_{n1} G_n} + \frac{L_2}{D_{p2} G_p + D_{n2} G_n} + \frac{m_0}{G_p} \right] \quad (3.32)$$

und der Polarisierbarkeit

$$\eta_0 = \frac{k_B T}{eF} \frac{m_0}{G_p} \frac{1}{\hat{Z}_{DC}}, \quad (3.33)$$

sowie den Abkürzungen

$$G_k = c_{0k} z_k^2 \quad (3.34)$$

und m_0 aus (3.10).

Die Form von (3.31) ist der der 2-Zylinder-Impedanz (3.7) aus Bückner und Hördt (2013b) ähnlich, mit zusätzlichen Termen G_k . Im Spezialfall $z_p = z_n = 1$ und $c_{0p} = c_{0n} = c_0$ (einwertige und symmetrische Elektrolyte) wird G_k zu c_0 und (3.31) geht über zur ursprünglichen Form der 2-Zylinder-Impedanz (3.7).

Im dritten Schritt werden die im 2-Zylinder-Modell (3.7) verwendeten Größen an den die Ionenkonzentration betreffenden Stellen modifiziert. Die verwendete Deby-

3. Das 2-Zylinder-Modell

elänge λ_D (2.1) wird durch ihre allgemeingültige Form (Czeslik et al., 2010) ersetzt:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I_c}}, \quad (3.35)$$

mit der Ionenstärke

$$I_c = 0.5(G_p + G_n). \quad (3.36)$$

Für $c_{0p} = c_{0n} = c_0$ und $z_p = z_n = 1$ geht (3.35) zu der von Bückner and Hördt (2013a) genutzten Form über. Die Gleichgewichtskonzentration c_0 in den radienabhängigen Konzentrationen 3.3 und der Querschnittsmittelung 3.2 werden durch die korrespondierenden Ionenkonzentrationen im freien Elektrolyt c_{0k} ersetzt:

$$\begin{aligned} c_{pi}(r) &= c_{0p} \exp\left(-\frac{e\varphi(r)}{k_B T}\right), \\ c_{ni}(r) &= c_{0n} \exp\left(+\frac{e\varphi(r)}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (3.37)$$

und

$$\bar{b}_{ki} = \frac{2}{c_{0k} r_1^2} \int_0^{r_i} c_{ki}(r) r dr. \quad (3.38)$$

Ein Vergleich der SIP-Spektren bei Verwendung von Natriumchlorid (einwertig und symmetrisch) und Calciumchlorid (mehrwertig und asymmetrisch) ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Es zeigt sich eine Abnahme der Impedanz und der Phasenverschiebung bei CaCl_2 im Vergleich zu NaCl . Die Abnahme der Impedanz ist mit einer gestiegenen elektrolytischen Gesamtleitfähigkeit gleichzusetzen, welche sich aus $F(z_p \mu_p c_{0p} + z_n \mu_n c_{0n})$ (3.28) und der erhöhten Ionenwertigkeit von CaCl_2 ergibt. Die Abnahme des Polarisations-effektes folgt aus der erhöhten Ionenstärke (3.36), die durch 3.35 zu einer weniger stark ausgeprägten EDL führt.

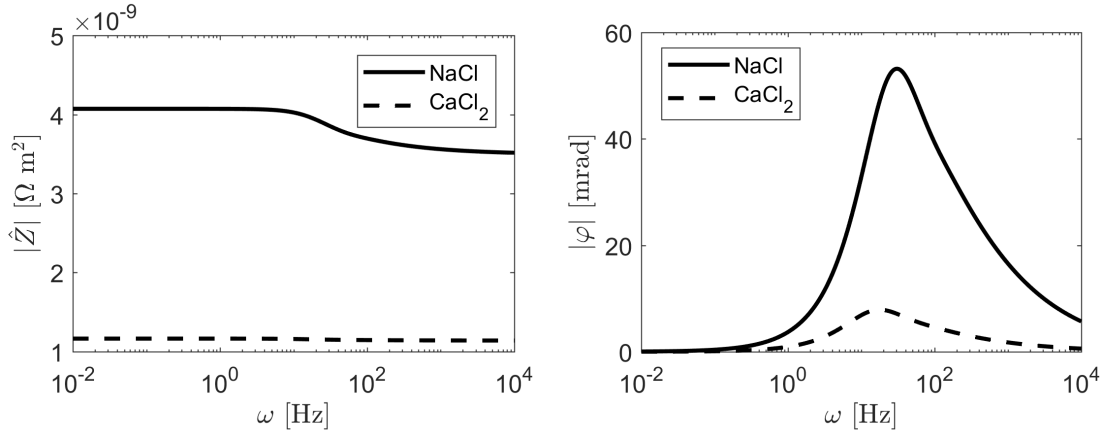


Abbildung 3.3: SIP-Spektren im Vergleich unter der Verwendung von unterschiedlichen Elektrolyten: einwertiges und symmetrisches Natriumchlorid (NaCl , durchgezogene Linie) und mehrwertiges und asymmetrisches Calciumchlorid (CaCl_2 , gestrichelte Linie). Absolute Impedanz $|\hat{Z}|$ (links) und absolute Phasenverschiebung $|\varphi|$ (rechts) über der Kreisfrequenz ω .

3.2.2. Erweiterung auf variable Ionenmobilitäten

Eine hohe Ionenkonzentration im Elektrolyt führt durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionensorten zu einer Verringerung ihrer Ionenmobilität. Dieser Effekt wurde von Kohlrausch (Kohlrausch, 1900; Kohlrausch and von Steinwehr, 1902) für geringe Konzentrationen ($c_0 < 10 \text{ mol/m}^3$) und für starke Elektrolyte (vollständige Dissoziation) als eine Quadratwurzelabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit Λ des Elektrolyten von der Ionenkonzentration c_0 empirisch beschrieben. Der allgemeine Zusammenhang der molaren Leitfähigkeit Λ zur Elektrolytleitfähigkeit σ ist gegeben durch

$$\sigma = cz\Lambda \quad (3.39)$$

gegeben. Die Abhängigkeit von Λ von der Ionenkonzentration c_0 des Elektrolyten gibt Kohlrausch mit

$$\Lambda = \Lambda_0 - \alpha_K \sqrt{c_0} \quad (3.40)$$

an, mit α_K einer empirisch zu bestimmenden Konstante und Λ_0 der molaren Grenzleitfähigkeit bei unendlich verdünntem Elektrolyt, einer theoretischen Größe die aus dem Schnittpunkt der empirischen Funktion $\Lambda(\sqrt{c_0})$ mit der Ordinate folgt und die eine charakteristische Größe der Ionensorte darstellt.

Später entwickelten Debye and Hückel (1923) eine auf Ionenwolken basierende Theorie, die von Onsager (1927) verfeinert wurde, der zusätzlich hydrodynamische Effekte berücksichtigte. Demzufolge sind die Ionen in der Elektrolytlösung nicht gleichmäßig verteilt, sondern bilden lokale Inhomogenitäten, die aus einem Zentral-Ion und einer

3. Das 2-Zylinder-Modell

ihn umgebenden Gegenionen-Wolke bestehen. Liegt ein elektrisches Feld an, so findet die Verringerung der Mobilität des Zentral-Ions aufgrund von zwei Effekten statt:

- Elektrophorese: Die Geschwindigkeit der Gegenionen-Wolke erreicht ihren hydrodynamischen Gleichgewichtszustand, wodurch die Ionenmobilität des in die entgegengesetzte Richtung wandernden Zentral-Ions abnimmt.
- Relaxation: Das aus dem Zentrum der Gegenionen-Wolke herauswandernde Zentral-Ion baut ständig eine neue Gegenionen-Wolke auf. Da dieser Vorgang in einer endlichen Zeitskala stattfindet, sind die Ladungsschwerpunkte des Zentral-Ions und seiner Gegenionen-Wolke zueinander versetzt. Das Zentral-Ion wird dadurch einer bremsenden elektrostatischen Kraft ausgesetzt und in seiner Mobilität gehemmt.

Onsager (1927) formulierte eine zu (3.40) ähnliche Gleichung für die molare Leitfähigkeit der k -ten Ionensorte:

$$\Lambda_k = \Lambda_{0k} - \alpha_{\text{DHO}} \sqrt{2I_c}, \quad (3.41)$$

mit I_c aus (3.36) und Λ_{0k} der molaren Grenzleitfähigkeit der k -ten Ionensorte bei unendlich verdünnten Elektrolyt. Der Koeffizient α_{DHO} (DHO: Debye-Hückel-Onsager) wird durch

$$\alpha_{\text{DHO}} = \frac{29z_k}{(\epsilon_r T)^{\frac{1}{2}} \eta} + \frac{0.986 \cdot 10^6}{(\epsilon_r T)^{\frac{3}{2}}} w_{\text{DHO}} \Lambda_{0k} \quad (3.42)$$

berechnet, mit

$$w_{\text{DHO}} = z_p z_n \frac{2q}{1 + \sqrt{q}} \quad (3.43)$$

und

$$q = \frac{z_p z_n}{z_p + z_n} \cdot \frac{\Lambda_{0p} + \Lambda_{0n}}{z_n \Lambda_{0p} + z_p \Lambda_{0n}}. \quad (3.44)$$

Es ist zu beachten, dass (3.41), wie in älteren Publikationen oft üblich, nicht in SI-Einheiten formuliert ist, sondern in praktikableren Einheiten. Namentlich: die molaren Leitfähigkeiten in $\text{S cm}^2/\text{mol}$, die spezifische Konzentrationen, bzw. die Ionenstärke in mol/L und die Viskosität η in P (1 Poise = 0,1 Pa s). Weiterhin wurden alle Naturkonstanten in Zahlenwerten zusammengefasst.

Das Debye-Hückel-Onsager (DHO) Modell (3.41) ist nur für gleiche molare Grenzleitfähigkeiten $\Lambda_{0p} = \Lambda_{0n}$ gültig (Onsager, 1945). Eine Erweiterung auf unterschiedliche molare Grenzleitfähigkeiten haben Chandra et al. (1999) formuliert. Basierend

3.2. Erweiterung des 2-Zylinder-Modells

auf dem Zeit-Korrelation-Funktion-Formalismus von Transporttheorien entwickelten sie eine mikroskopische Theorie der Ionenleitfähigkeit. Eine geschlossene Form für die molare Grenzleitfähigkeit der k -ten Ionensorte, unter der Einschränkung von niedrigen Konzentrationen, gaben sie an als

$$\Lambda_k(c_k) = \Lambda_{0k} - \left(\frac{\sqrt{2\pi N_A}(z_k e)^2 F}{3\pi\eta(\epsilon k_B T)^{\frac{1}{2}}} + \frac{\sqrt{2\pi N_A}(z_k e)^3}{3(\epsilon k_B T)^{\frac{3}{2}}} w_{\text{Ch},k} \Lambda_{0k} \right) \sqrt{c_k}, \quad (3.45)$$

mit, $\epsilon = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0$, c_k der Ionenkonzentration der k -ten Ionensorte und

$$w_{\text{Ch},k} = \frac{1}{2\pi} \left(1 - \left(\frac{1}{2} \sum_{\hat{k}} \frac{\Lambda_k}{(\Lambda_k + \Lambda_{\hat{k}})} \right)^2 \right), \quad (3.46)$$

mit j über jede Ionensorte. Zu beachten ist hierbei, dass $w_{\text{Ch},k}$ so formuliert ist, dass (3.45) selbst-konsistent gelöst werden muss.

Der Vergleich der Formulierung von DHO in (3.41) und der von Chandra et al. (1999) in (3.45) lässt, trotz unterschiedlicher Ansätze, eine ähnliche Grundform erkennen, wobei die DHO Formulierung die Naturkonstanten in Zahlenwerten zusammengefasst anzeigt. Der Hauptunterschied liegt in der Berechnung des Terms $w_{\text{Ch},k}$ bzw. w_{DHO} . Unter der Annahme von $\Lambda_p = \Lambda_n$, und für einwertige und symmetrische Elektrolyte, wird $w_{\text{Ch},k}$ zu der von DHO verwendeten Form $w_{\text{DHO}} = 2 - \sqrt{2}$, und (3.45) geht in (3.41) über. Aus der konzentrationsabhängigen molaren Leitfähigkeit Λ_k lässt sich die konzentrationsabhängige Ionenmobilität berechnen zu

$$\mu_{0k}(c_k) = \frac{\Lambda_k(c_k)}{eN_A}. \quad (3.47)$$

Für das freie Elektrolyt (unendlich verdünnt) gilt

$$\mu_{0k} = \text{konst} = \frac{\Lambda_{0k}}{eN_A}. \quad (3.48)$$

Die hergeleitete konzentrationsabhängige Ionenmobilität (3.47) wird im nächsten Schritt in das 2-Zylinder-Modell eingearbeitet. Um der erhöhten Konzentration in der Nähe der Porenwände Rechnung zu tragen, wird μ_{0k} aus (3.1) durch die konzentrationsabhängige Form (3.47) ersetzt und in das Argument des Integrals in (3.38) gelegt, wodurch sich (3.1) und (3.38) verändern zu

$$\mu_{ki} = \tilde{b}_{ki} \quad (3.49)$$

3. Das 2-Zylinder-Modell

und

$$\bar{b}_{ki} = \frac{2}{c_{0k}r_1^2} \int_0^{r_i} \mu_{0k}(c_{ki}(r))c_{ki}(r)rdr. \quad (3.50)$$

Dadurch muss auch die Sternschichtkorrektur (3.5) angepasst werden:

$$\begin{aligned} \tilde{b}_{pi} &= \frac{\bar{b}_{pi} - \bar{\mu}_{pi}f_Q(r_i^2/r_1^2)}{1 - f_Q}, \quad \tilde{b}_{ni} = \bar{b}_{ni} \quad (\text{für negativ geladene Oberflächen}) \\ \tilde{b}_{ni} &= \frac{\bar{b}_{ni} - \bar{\mu}_{ni}f_Q(r_i^2/r_1^2)}{1 - f_Q}, \quad \tilde{b}_{pi} = \bar{b}_{pi} \quad (\text{für positiv geladene Oberflächen}) \end{aligned} \quad (3.51)$$

mit

$$\bar{\mu}_{ki} = \frac{2}{r_i^2} \int_0^{r_i} \mu_{0k}(c_{ki}(r))rdr \quad (3.52)$$

der über den Porenquerschnitt gemittelten Ionenmobilität.

Die Formulierung von Chandra et al. (1999) ist, wie (3.41) und (3.40), nur für geringe Konzentrationen ($c_0 < 10 \text{ mol/m}^3$) gültig. Eine allgemeingültige Lösung für Λ_k , die für beliebige Konzentrationen gültig ist, lässt sich nach Chandra et al. (1999) nur numerisch berechnen. Der Vergleich zwischen allgemeingültigen numerischen Berechnungen (Abbildung 3.4, durchgezogene Linien) und analytischen (gestrichelte Linien) nach Onsager (1927) zeigt, dass Konzentrationswerte bis zu ca. 40 mol/m^3 ($\sqrt{40/1000} = 0.2$ auf der X-Achse) eine gute Übereinstimmung liefern ($<2\%$ Abweichung). Typische Labormessungen werden mit $<10 \text{ mol/m}^3$ (bei 100 mS/m) durchgeführt (z.B. Weller et al., 2015) – die Übereinstimmung beträgt in diesem Bereich $>99\%$. In der Nähe der Porenwände kann die Konzentration jedoch auch größere Werte einnehmen, so dass sich die Abweichung zur allgemeingültigen Lösung vergrößert. Um die Rechenzeit im Hinblick auf die spätere numerische Erweiterung auf Netzwerke gering zu halten, wurde beschlossen die geschlossene Form (3.45), anstatt der numerischen Lösung in den Berechnungen zu verwenden.

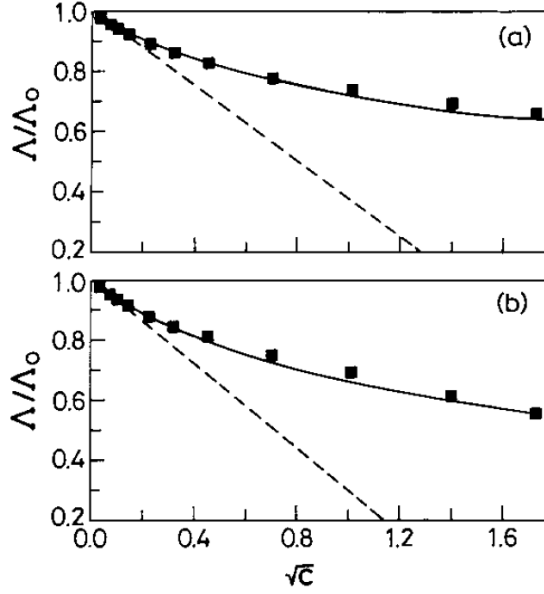


Abbildung 3.4: Die totale molare Leitfähigkeit, normiert auf die totale molare Grenzleitfähigkeit bei unendlich verdünntem Elektrolyt (Λ/Λ_0), über der Wurzel der Konzentration \sqrt{C} , mit C in mol/L. Für (a) Kaliumchlorid (KCl) und (b) Natriumchlorid (NaCl). Numerische Berechnung nach Chandra et al. (1999) (durchgezogene Linie), analytische Berechnung nach Onsager (1927) (gestrichelte Linie) und Messdaten (Vierecke). Abbildung nach Chandra et al. (1999).

3.2.3. Erweiterung auf physikalische Impedanz und spezifischen Widerstand

Für große Porenradien ($r_i \gg \lambda_D$) kann die EDL vernachlässigt und die Annahme gemacht werden, dass $\mu_{0k}(c_{ki}) = \text{const} = \mu_{0k}$ und $c_{ki}(r) = \text{const} = c_{0k}$. Dann wird (3.50) zu

$$\bar{b}_{ki} = \frac{2}{r_1^2} \mu_{0k} \int_0^{r_i} r dr, \quad (3.53)$$

und (3.49) zu

$$\mu_{ki} = \mu_{0k} \frac{r_i^2}{r_1^2}. \quad (3.54)$$

Das Einsetzen von (3.54) in die Gleichung des Gleichstrom-Grenzfalles (3.32) der 2-Zylinder-Impedanz und anschließendes Umformen, liefert unter der Verwendung der allgemeinen Formen der Diffusionskoeffizienten (3.23) und Transportzahlen (3.24):

$$\hat{Z}_{DC} = \frac{A_1}{F(c_{0p}z_p\mu_{0p} + c_{0n}z_n\mu_{0n})} \left[\frac{L_1}{A_1} + \frac{L_2}{A_2} \right]. \quad (3.55)$$

Eine genaue Herleitung von (3.55) ist in Anhang A.2 gegeben. In dieser Form entspricht (3.55) der Allgemeinform eines Gleichstromwiderstandes zweier hintereinander geschalteten Zylinder mit den unterschiedlichen Grundflächen $A_i = \pi r_i^2$ und Längen L_i , multipliziert mit dem Faktor A_1 . Somit folgt, für die frequenzabhängige Impedanz des Marshall-Madden-Modells und des 2-Zylinder-Modells die Normierung

$$Z(\omega) = \frac{\hat{Z}(\omega)}{A_1}, \quad (3.56)$$

3. Das 2-Zylinder-Modell

beziehungsweise für den Gleichstrom-Fall

$$Z_{\text{DC}} = \frac{\hat{Z}_{\text{DC}}}{A_1}, \quad (3.57)$$

mit $Z(\omega)$ und Z_{DC} . Die Normierung erlaubt es die Impedanz in der Einheit Ω zu berechnen, um die Ergebnisse des Modells mit gemessenen Daten vergleichbar zu machen.

Für die Berechnung des effektiven spezifischen elektrischen Widerstandes $\rho_{\text{eff}}(\omega)$ wurde dem 2-Zylinder-Modell, Bairlein et al. (2016) folgend, ein weiterer Zylinder hinzugefügt, der die nichtleitende Mineralmatrix repräsentiert und der die beiden Zylinder umhüllt (Abbildung 3.5).

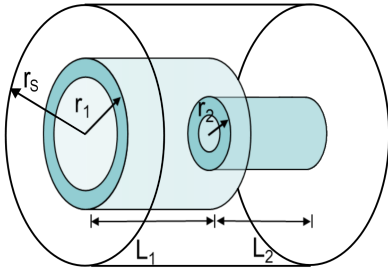


Abbildung 3.5: Das 2-Zylinder-Modell, bestehend aus zwei Poren unterschiedlicher Radien r_1 , r_2 und Längen L_1 , L_2 , sowie einem umgebenden, nichtleitenden Mineralmatrix-Zylinder mit Radius r_s und Länge $L = L_1 + L_2$. Elektrische Doppelschicht auf der Innenoberfläche der Poren (blau). Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Mit (3.56) kann der effektive spezifische elektrische Widerstand $\rho_{\text{eff}}(\omega)$, in Übereinstimmung mit Bairlein et al. (2016), berechnet werden zu

$$\rho_{\text{eff}}(\omega) = Z(\omega) \cdot \frac{A_s}{L}, \quad (3.58)$$

mit $A_s = \pi r_s^2$ der Fläche und $r_s \geq r_1$ dem Radius des umgebenden Zylinders und r_1 dem Radius des weiteren der beiden Poren (Porenbauch), sowie $L = L_1 + L_2$ der Gesamtlänge des Porensystems.

3.3. Sensitivitätsanalyse

Die Untersuchung des Zusammenspiels der Modellparameter kann zum besseren Verständnis des Verhaltens des erweiterten 2-Zylinder-Modells führen. Eine analytische Betrachtung zeigt z.B. bei den Transportzahlen (3.24) eine Äquivalenz der Ionenkonzentrationen, -wertigkeiten und -mobilitäten. Das bedeutet, dass eine Erhöhung einer dieser Größen zu einer Erhöhung der andern beiden äquivalent ist. Diese drei

Größen tauchen jedoch auch in anderen Termen auf, so geht z.B. die Ionenwertigkeit im Nenner in die Diffusionskoeffizienten (3.23) ein, während die Ionenmobilität im Zähler steht und die Ionenkonzentration gar nicht eingeht. Ein anderes Beispiel ist die Debyelänge (3.35), in die die Ionenwertigkeiten und -konzentrationen eingehen, jedoch nicht die Ionenmobilität. Numerische Methoden, wie die globale Sensitivitätsanalyse (GSA) bieten eine Möglichkeit, den Beitrag der Varianz der Input-Parameter eines Modells zu der Varianz des Modell-Outputs zu quantifizieren. Anders ausgedrückt, kann durch die Sensitivitätsanalyse bewertet werden, wie sensitiv das Modell auf bestimmte Parameter reagiert und es können wichtige Input-Parameter von unwichtigen getrennt werden. Der Zusammenhang von Varianz und Sensitivität ist in Abbildung 3.6 zu sehen. Die Varianz des Input-Parameters wird an die Varianz des Modell-Outputs weitergegeben und durch die Sensitivität des Modells bezüglich des Input-Parameters skaliert.

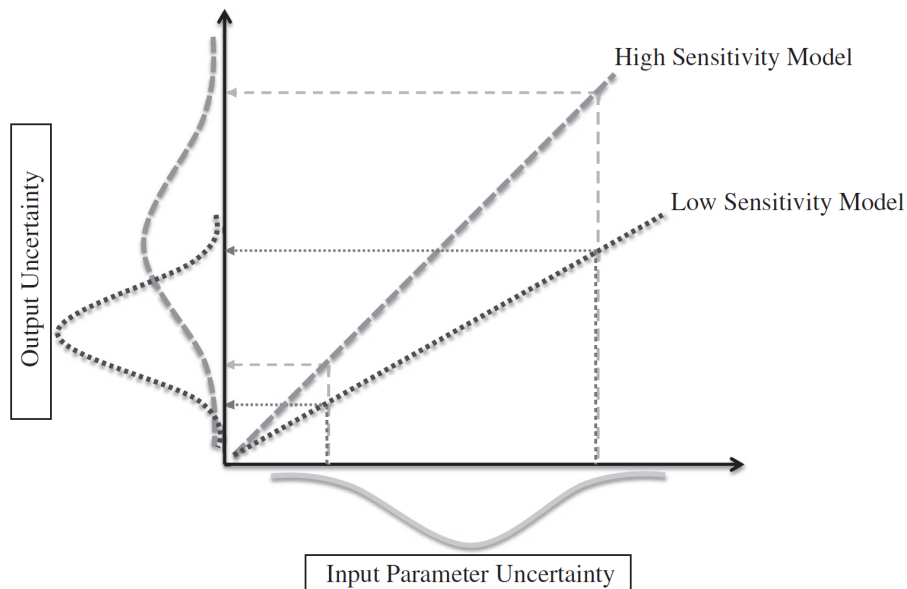


Abbildung 3.6: Die Varianz eines Modells über der Varianz eines Input-Parameters, verknüpft über ihre Sensitivität bezüglich des Output-Parameters für ein hochsensitives und ein niedrighsensitives Modell. Abbildung nach Loucks (2006).

Die Untersuchung eines festen Punktes im Parameterraum mittels der GSA erlaubt es die Parameter miteinander zu vergleichen, da das Modell ähnliche Sensitivitäten auf äquivalente Parameter aufweisen muss.

In der GSA haben sich vor allem die varianzbasierten Methoden durchgesetzt. Bei diesen Methoden wird die Varianz des Modell-Outputs in Anteile zerlegt, welche den einzelnen Input-Parametern, oder deren Kombinationen, zugeordnet werden

3. Das 2-Zylinder-Modell

können. Gegeben sei eine quadratintegrierbare Funktion $Y = f(\mathbf{X})$, wobei \mathbf{X} ein Vektor mit n unabhängigen, gleichverteilten Modell-Parametern $\mathbf{X} = (X_1, \dots, X_n)$ und $X_i \in [0, 1]$ für $i = 1, \dots, n$ ist. Die Definition von $X_i \in [0, 1]$ erfolgt dabei ohne die Beschränkung der Allgemeinheit und lässt sich innerhalb der Funktion Y auf jedes beliebige Intervall abbilden. Mehrdimensionale Modell-Funktionen können nach dem gleichen Verfahren, durch mehrmaliges ausführen der GSA, im Hinblick auf die anderen Modell-Outputs, untersucht werden. Nach Sobol (1990) kann Y zerlegt werden zu

$$Y = f_0 + \sum_{i=1}^n f_i(X_i) + \sum_{i<j}^n f_{ij}(X_i, X_j) + \dots + f_{1,\dots,n}(X_1, \dots, X_n), \quad (3.59)$$

mit f_0 dem Konstanten Teil des Modells, f_i einer Funktion von X_i , f_{ij} einer Funktion von X_i und X_j , zweier unterschiedlicher Parameter aus \mathbf{X} und so weiter, mit insgesamt 2^n Termen. Durch Quadrieren und anschließender Integration wird (3.59) zu

$$\int_0^1 f^2(\mathbf{X}) d\mathbf{X} - f_0^2 = \sum_{s=1}^n \sum_{i_1 < \dots < i_s}^n \int_0^1 f_{i_1 \dots i_s}^2 dX_{i_1} \dots dX_{i_s}. \quad (3.60)$$

Hierbei entspricht der linke Teil der Gleichung der Varianz von Y und der rechte Teil der zerlegten Varianz-Anteile der Input-Parameter. Demnach folgt, dass

$$\text{Var}(Y) = \sum_{i=1}^n V_i + \sum_{i<j}^n V_{ij} + \dots + V_{1,\dots,n}, \quad (3.61)$$

mit

$$\begin{aligned} V_i &= \text{Var}_{X_i} (E_{\mathbf{X}_{\sim i}}(Y \mid X_i)) \\ V_{ij} &= \text{Var}_{X_{ij}} (E_{\mathbf{X}_{\sim ij}}(Y \mid X_i, X_j)) - V_i - V_j \end{aligned} \quad (3.62)$$

Hierbei ist Var die Varianz und E der bedingte Erwartungswert. Die Notation $\mathbf{X}_{\sim i}$ beschreibt den Vektor aller Input-Faktoren bis auf X_i . Der bedingte Erwartungswert $E_{\mathbf{X}_{\sim i}}(Y \mid X_i)$ beschreibt den Mittelwert von Y über alle möglichen Input-Parameter $\mathbf{X}_{\sim i}$, wobei X_i fest ist. Die Varianz Var_{X_i} beschreibt die Varianz bezüglich des Parameters X_i (Saltelli et al., 2010).

Gleichung (3.61) beschreibt die Zerlegung der Gesamtvarianz der Funktion Y in Input-Parameter abhängige Anteile, die sowohl die Auswirkungen der einzelnen Input-Parameter V_i darstellen, als auch die Anteile der Input-Parameter Interaktionen V_{ij} und so weiter. Sobol (1990) definiert den Sensitivitätskoeffizienten erster

Ordnung des i -ten Input-Parameters als

$$S_i = \frac{V_i}{\text{Var}(Y)} \quad (3.63)$$

und analog für Sensitivitätskoeffizienten höherer Ordnung. S_i beschreibt die Sensitivität der Modell-Funktion im Hinblick auf den Parameter X_i und nimmt einen Wert zwischen 0 und 1 ein. Wenn keine Interaktion der Parameter stattfindet, so entspricht die Summe über alle S_i gleich 1. Die Interaktion zweier (oder mehrerer) Parameter beschreiben die Sensitivitätskoeffizienten höherer Ordnung S_{ij} und so weiter. Sie beschreiben den Anteil an der Modell-Varianz, die durch die Interaktion der Parameter verursacht wird, zusätzlich zu ihren korrespondierenden Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnungen.

(3.63) kann durch die Lösung der Integrale in (3.60) berechnet werden. Diese können durch das Monte-Carlo-Integral

$$\int_0^1 f(x) dx \approx \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(x_i). \quad (3.64)$$

approximiert werden, mit N im Intervall $[0, 1]$ gleichverteilten Punkten x_1, \dots, x_N . Für Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung werden so für jeden Input-Parameter N , im Intervall $[0, 1]$ liegende, zufällige Werte bestimmt, mit denen, bei gleichbleibenden anderen Input-Parametern, N Simulationsrechnungen durchgeführt werden. Für Sensitivitätskoeffizienten zweiter Ordnung werden Input-Parameter-Paare variiert, deren Werte gleichverteilt aus dem Intervall $[0, 1]$ bestimmt werden und weitere N Simulationsrechnungen, bei gleichbleibenden restlichen Input-Parametern, durchgeführt. Für Sensitivitätskoeffizienten höherer Ordnung analog. Nach Saltelli and Sobol (1995) ist bei $N = 2^{14}$ eine hinreichende Approximation erreicht.

Um die erweiterte 2-Zylinder-Impedanz (Gleichung (3.56) bzw. Anhang A.3) auf die Sensitivität bezüglich ihrer Parameter zu testen, wurden für die im Anhang A.3, Tabelle A.1 aufgelisteten Parameter die Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung (3.63) berechnet. Mit den elektrolytischen Parametern pH und η wird im 2-Zylinder-Modell das Zeta-Potential ζ und der Partitions-Koeffizient f_Q bestimmt (3.11 und 3.16). Für die Sensitivitätsanalyse wurden ζ und f_Q direkt als Input-Parameter betrachtet und pH und η nicht verwendet. Die Impedanz wurde bei der Sensitivitätsanalyse in Ω berechnet, so dass r_s in den Berechnungen nicht verwendet wurde. Des Weiteren wurde die Konzentrationsabhängigkeit der Ionenmobilität

3. Das 2-Zylinder-Modell

(Kapitel 3.2.2) nicht betrachtet. Als die betrachteten Modell-Output Größen wurden drei Parameter aus der Impedanz (3.56) abgeleitet:

- Die Relaxationszeit $\tau_c = 1/(2\pi f_c)$, (mit Frequenz $f = \omega/2\pi$), bei der die maximale Phasenverschiebung erreicht ist.
- Die maximale absolute Phasenverschiebung $\varphi_{\max} = |\varphi(f_c)|$.
- Der Gleichstrom-Widerstand $R_{DC} \approx \rho(f \rightarrow 10^{-12} \text{ Hz})$.

Die Phasenverschiebung ist definiert als

$$\varphi(\omega) = \arctan \left(\frac{\text{Im}(Z(\omega))}{\text{Re}(Z(\omega))} \right). \quad (3.65)$$

Die Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung wurden an drei Punkten im Parameterraum berechnet. Die Unterscheidung erfolgte bei den geometrischen Parametern L_1, L_2, r_1 und r_2 im Hinblick auf die unterschiedlichen Regime der Porenlängenabhängigkeit der Relaxationszeit (WP und SNP). Gleichung (3.21) zu Folge wurde für das WP-Regime ein kleines Porenlängenverhältnis im Vergleich zum quadrierten Porenradienverhältnis gewählt und für das SNP-Regime der umgekehrte Fall. Der dritte Fall stellt einen Vergleichspunkt (VP) im geometrischen Parameterraum dar, der keinem der beiden Regime zugeordnet werden kann, und an dem L_1, L_2, r_1 und r_2 gleich sind. Im Punkt VP verschwindet der Polarisierungseffekt und es gilt $\varphi(\omega) = 0$. Durch die Bildung des Monte-Carlo Integrals um diesen Punkt herum, ist es dennoch möglich die Sensitivitätskoeffizienten zu berechnen. Die elektrolytischen Input-Parameter wurden bei allen drei Fällen gleich belassen und die folgenden Werte verwendet: Die Ionenmobilität im freien Elektrolyt für beide Ionensorten $\mu_{0k} = 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{Vs})$, welches einer molaren Grenzleitfähigkeit von $\Lambda_{0k} = 0.0096 \text{ Sm}^2/\text{mol}$ entspricht ($\mu_{0k} = \frac{1}{eN_A} \Lambda_{0k}$), und in der Größenordnung von einwertigen Ionen liegt, die Ionenkonzentration des undissoziierten Moleküls im freien Elektrolyt $c_0 = 1 \text{ mol/m}^3$, die Ionenwertigkeiten für beide Ionensorten $z_k = 1$, die Temperatur $T = 298.15 \text{ K}$ (Raumtemperatur) und relative Permittivität $\epsilon_r = 80$ (Wasser) des Fluids, sowie das Zeta-Potential $\zeta = -0.05 \text{ V}$ und der Partitions-Koeffizient $f_Q = 0.5$. Die verwendeten drei Punkte im Parameterraum sind in Tabelle 3.1 zu finden und die dazugehörigen SIP-Spektren in Abbildung 3.7 dargestellt.

Tabelle 3.1: Mittlere Input-Werte \bar{X} , die für die Monte-Carlo-Simulation zur Berechnung der Sensitivitätskoeffizienten (3.63) verwendet wurden. Die Sensitivitätsanalyse wurde für die Fälle wide pore (WP), short narrow pore (SNP) und einem Vergleichspunkt (VP) durchgeführt, unter der Verwendung von unterschiedlichen geometrischen (oben) und gleichen elektrolytischen (unten) mittleren Input-Parameter-Werten.

Input-Parameter	Einheit	WP	SNP	VP
r_1	μm	1	1	1
r_2	μm	0.1	0.1	1
L_1	μm	100	1000	1
L_2	μm	10	0.5	1
μ_{0p}	$\text{m}^2/(\text{Vs})$	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}
μ_{0n}	$\text{m}^2/(\text{Vs})$	10^{-8}	10^{-8}	10^{-8}
c_0	mol/m^3	1	1	1
z_p	-	1	1	1
z_n	-	1	1	1
T	K	298,15	298,15	298,15
ϵ_r	-	80	80	80
ζ	V	-0.05	-0.05	-0.05
f_Q	-	0.5	0.5	0.5

3. Das 2-Zylinder-Modell

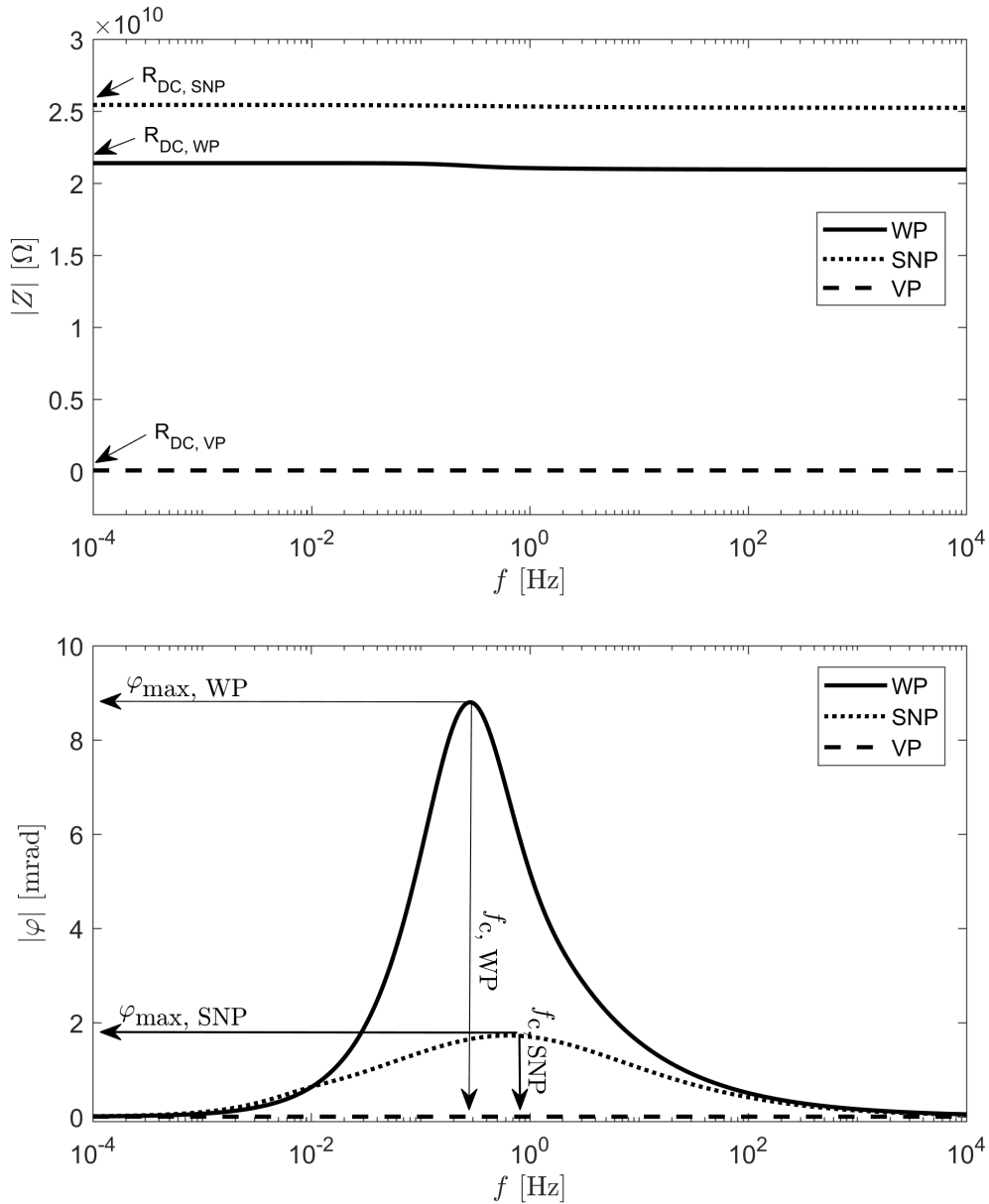


Abbildung 3.7: SIP-Spektren der drei Punkte im Parameterraum WP, SNP und VP aus Tabelle 3.1. Absolute Impedanz $|Z|$ (oben) und absolute Phasenverschiebung $|\varphi|$ (unten) über der Frequenz $f = \omega/2\pi$. Betrachtete Modell-Output Größen: Relaxationszeit $\tau_c = 1/(2\pi f_c)$, maximale absolute Phasenverschiebung $\varphi_{max} = |\varphi(f_c)|$ und Gleichstrom-Widerstand $R_{DC} \approx \rho(f \rightarrow 10^{-12} \text{ Hz})$. Für VP ist φ_{max} und τ_c nicht definiert.

Die Input-Parameter (Tabelle 3.1) wurden um 1% ihres Wertes ausgelenkt um die Sensitivität des Modells an den drei Vergleichspunkten ermitteln zu können. Die Wahl des Auslenkungsgrades hat nur einen geringen Einfluß auf die berechneten Sensitivitätskoeffizienten S_i , da es sich um relative Werte handelt. Jedoch sollte die Auslenkung eher klein gewählt werden, um mögliche nichtlineare Effekte der Modellfunktion gering zu halten. Die Zufallswerte der Monte-Carlo-Simulation nehmen

Werte im Intervall $[0.09\bar{X}, 1.01\bar{X}]$ an, mit \bar{X} dem jeweiligen untersuchten mittleren Wert im Parameterraum (Tabelle 3.1). Die Verwendung von rationalen Zahlen als Werte der Ionenwertigkeiten liegt z.B. in der Mischungen von unterschiedlichen Elektrolyten begründet, welche zwar nicht Teil dieser Arbeit sind, in der Realität jedoch vorkommen können. Die Berechnung der Sensitivitätskoeffizienten (3.63) erfolgte mittels des MATLAB® Frameworks „Global Sensitivity Analysis Toolbox“ (GSAT) nach Cannavo (2012), wobei die 50%-Vertrauensintervalle eS_i der Sensitivitätskoeffizienten S_i nach Homma and Saltelli (1996) berechnet wurden.

3.3.1. Diskussion

Die Ergebnisse der Berechnung der Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung für die in Tabelle 3.1 aufgeführten Fälle sind in den Abbildungen 3.8, 3.9, 3.10, für den Fall VP, in den Abbildungen 3.11, 3.12, 3.13, für den Fall SNP und in den Abbildungen 3.14, 3.15, 3.16, für den Fall WP aufgeführt.

Die Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung S_i stellen den relativen Anteil der Parameter an der Gesamtvarianz der jeweilig betrachteten Output-Größe (R_{DC} , φ_{\max} oder τ_c) dar. Die Fehler von S_i sind als 50%-Vertrauensintervalle eS_i angegeben. Für alle Fälle, bis auf VP, φ_{\max} und VP, τ_c , ergab die Sensitivitätsanalyse $\sum S_i \approx 1$, so dass man schlussfolgern kann, dass die Interaktion zwischen den Input-Parametern dort vernachlässigbar ist.

Vergleichspunkt (VP):

Die Analyse des Vergleichspunktes ($L_1 = L_2 = r_1 = r_2 = 1 \mu\text{m}$) liefert einen grundlegenden Überblick über die Auswirkungen der Input-Parameter-Variation bezüglich des Gleichstrom-Widerstandes R_{DC} (Abbildung 3.8), der maximalen Phasenverschiebung φ_{\max} (Abbildung 3.9) und der Relaxationszeit τ_c (Abbildung 3.10).

3. Das 2-Zylinder-Modell

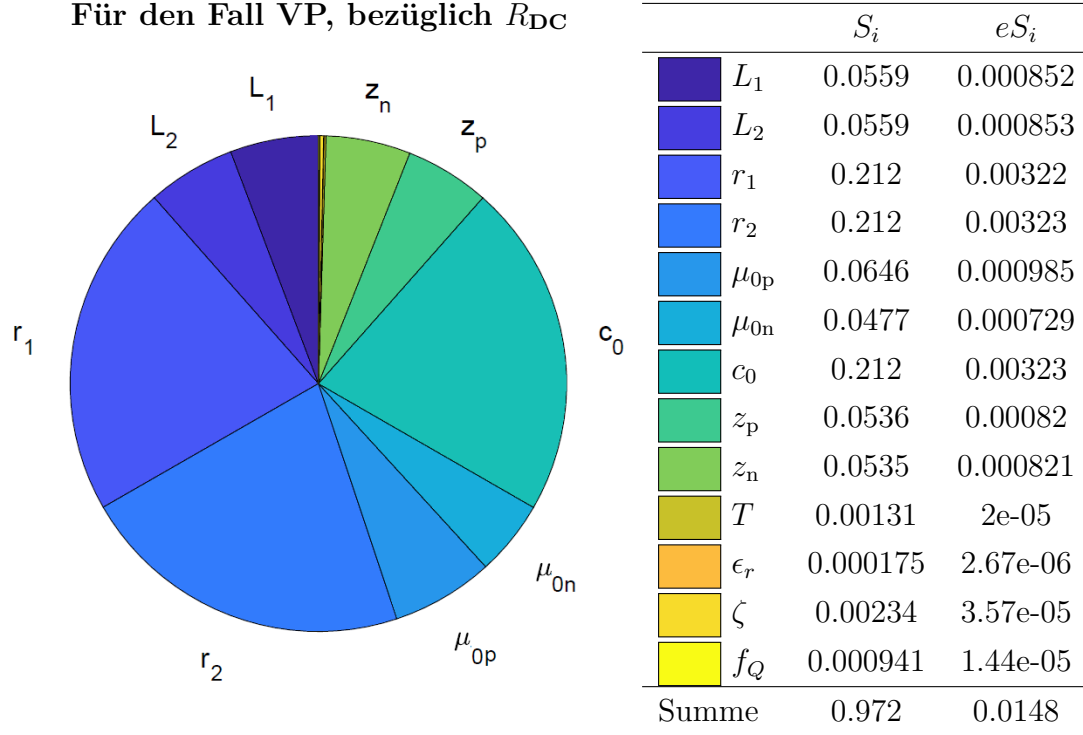


Abbildung 3.8: Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung S_i (Tabelle, links, sowie Torte) und 50%-Vertrauensintervalle eS_i (Tabelle, rechts), der betrachteten Input-Parameter bezüglich R_{DC} . Berechnet nach (3.63) mit den Werten aus Tabelle 3.1, für den Fall VP.

Gleichstrom-Widerstand R_{DC} :

Der Gleichstrom-Widerstand R_{DC} (Abbildung 3.8) wird, analog zu einem System aus zwei Zylindern, welche mit einem leitenden Elektrolyt befüllt sind, sowohl von der Geometrie des Porensystems, als auch von der Elektrolytleitfähigkeit bestimmt. Diese ist hauptsächlich von der Konzentration c_0 abhängig, aber auch von den Ionenwertigkeiten z_k und -mobilitäten μ_{0k} , welche sich zu ähnlich gleichen Anteilen am Gleichstrom-Widerstand auswirken, und daher als hinreichend äquivalent bezüglich R_{DC} betrachtet werden können. Bei der Ionenmobilität zeigt sich eine leichte Verschiebung der Anteile hin zu μ_{0p} . Sowohl z_k als auch μ_{0k} sind für beide Ionensorten in ihren Anteilen gleichwertig, wie es auch bei der Berechnung einer Elektrolytleitfähigkeit zu erwarten wäre. Die restlichen elektrolytischen Parameter wirken sich nicht auf R_{DC} aus. Bei den geometrischen Parametern zeigt sich, dass sich die Porenradien deutlich stärker auf R_{DC} auswirken als die Porenlängen, was auch zu erwarten ist, da Porenradien quadratisch bei der Berechnung der Fläche eingehen.

Eine beispielsweise Berechnung des Sensitivitätskoeffizienten zweiter Ordnung $S_{z_p, z_n} = 0.028$ zeigt den reinen Anteil der Interaktion von z_p und z_n an der Bestimmung

von R_{DC} . Dies ist im Term m_0/G_p begründet, der in der Gleichung (3.32) der Gleichstrom-Impedanz ungleich Null ist, wenn gilt $t_{k1} \neq t_{k2}$. In diesem Fall gehen auch die Relaxationszeiten τ_{ci} in die Berechnung ein, und damit auch die Allgemeinform von D_{pi} mit z_p , dessen Anteil dadurch nichtlinear vergrößert wird.

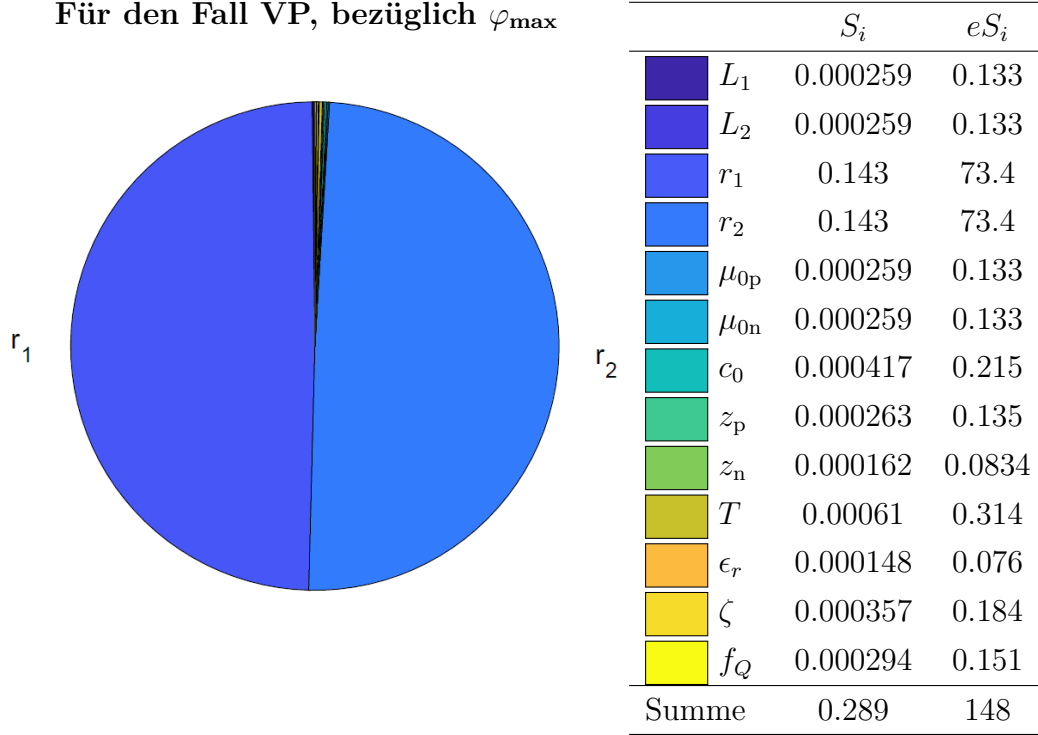


Abbildung 3.9: Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung S_i (Tabelle, links, sowie Torte) und 50%-Vertrauensintervalle eS_i (Tabelle, rechts), der betrachteten Input-Parameter bezüglich φ_{\max} . Berechnet nach (3.63) mit den Werten aus Tabelle 3.1, für den Fall VP.

Maximale Phasenverschiebung φ_{\max} :

Die absolute maximale Phasenverschiebung φ_{\max} (Abbildung 3.9) wird fast ausschließlich von den Porenradien r_i dominiert. Der künstlich gewählte Vergleichspunkt ($L_1 = L_2 = r_1 = r_2 = 1\mu\text{m}$) stellt einen Punkt im Parameterraum dar, bei dem, aufgrund von gleichen Porenradien, kein Polarisierungseffekt stattfindet, und auch keine Phasenverschiebung gemessen werden kann. Eine leichte Auslenkung einer der Radien sorgt dementsprechend für eine messbare Phasenverschiebung. Dieser Effekt überlagert nahezu komplett den Effekt der anderen Parameter. Bei den elektrolytischen Parametern ist zu erkennen, dass die Anteile der Ionenmobilitäten μ_{0k} und Ionenwertigkeiten z_k beider Ionensorten gleich groß sind, und die beiden Größen in diesem Fall als äquivalent betrachtet werden können.

3. Das 2-Zylinder-Modell

Die Summe aller Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung ist mit 0.289 deutlich kleiner als 1, was darauf hindeutet, dass Effekte höherer Ordnung, also die Interaktion zwischen den einzelnen Parametern, einen deutlich höheren Stellenwert einnehmen. Die Berechnung des Sensitivitätskoeffizienten zweiter Ordnung $S_{r_1, r_2} = 0.71$ zeigt, dass mit der Interaktion beider Porenradien untereinander der Rest der Sensitivität erklärt werden kann. Dies ist auch zu erwarten, da die Stärke des Polarisierungseffektes maßgeblich durch das Verhältnis der beiden Porenradien zu einander bestimmt wird und sich in dem Gleichgewichtspunkt $r_1 = r_2$ am stärksten auswirkt.

Die relativ großen Unsicherheiten eS_i in der Berechnung aller Sensitivitätskoeffizienten lassen sich mit dem Gleichgewichtszustand am Punkt VP und dem numerischen Rauschen erklären. Eine leichte Auslenkung einer der Parameter an dieser Stelle hat einen starken Anstieg der absoluten Phasenverschiebung zur Folge, die am Punkt VP im Idealfall Null ist.

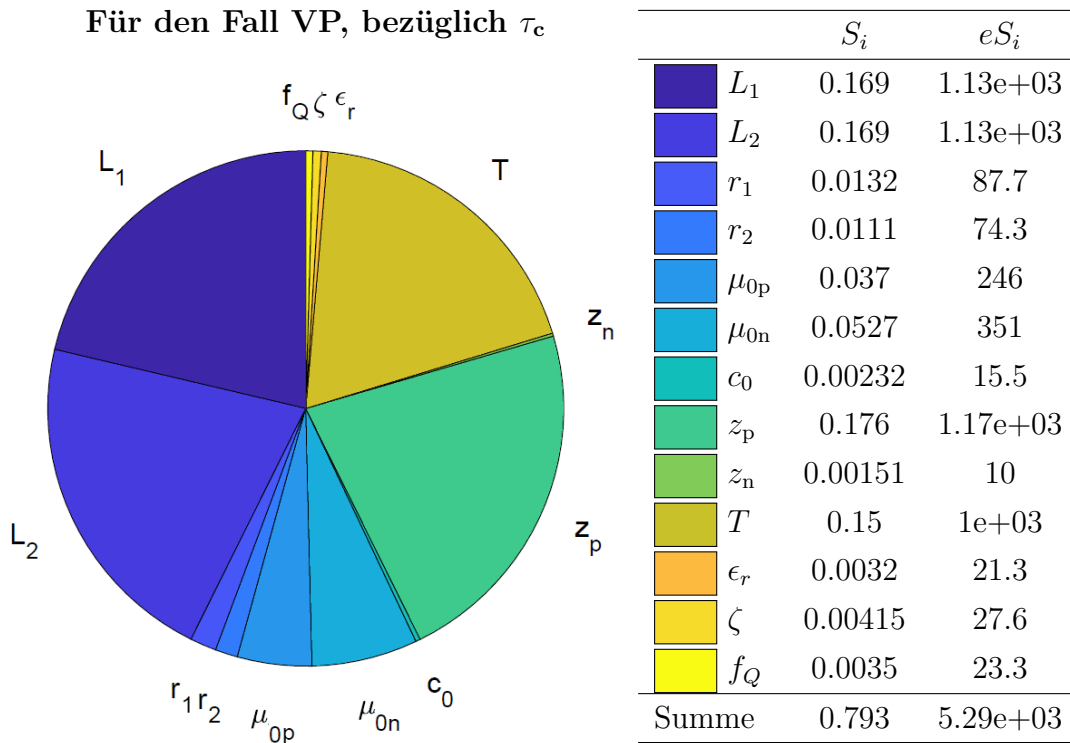


Abbildung 3.10: Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung S_i (Tabelle, links, sowie Torte) und 50%-Vertrauensintervalle eS_i (Tabelle, rechts), der betrachteten Input-Parameter bezüglich τ_c . Berechnet nach (3.63) mit den Werten aus Tabelle 3.1, für den Fall VP.

Relaxationszeit τ_c :

Die Relaxationszeit τ_c ist, wie die maximale Phasenverschiebung φ_{\max} für den Gleichgewichtspunkt VP nicht definiert. Eine Auslenkung der Input-Parameter um den Gleichgewichtspunkt herum, erlaubt es trotzdem Sensitivitätskoeffizienten zu berechnen.

Die Sensitivität der Relaxationszeit τ_c (Abbildung 3.10) hängt zu gleichen Maßen von L_1 wie von L_2 ab, wie es zu erwarten ist, da der Gleichgewichtspunkt ($L_1 = L_2 = r_1 = r_2 = 1\mu\text{m}$) so gewählt worden ist, dass dieser weder dem Fall SNP noch WP zuzuordnen ist, und demzufolge die Relaxationszeit weder nur von L_1 noch nur von L_2 bestimmt wird. Auf der Seite der elektrolytischen Parametern ist zu erkennen, dass die Anteile der Temperatur T und der Kationenwertigkeit z_p gleich stark sind wie die Anteile der Porengrößen, wohingegen die Anionenwertigkeit z_n einen vernachlässigbaren Anteil aufweist, wobei die große Temperaturabhängigkeit im Diffusionskoeffizienten begründet ist, der eine Abhängigkeit von T aufweist. Die Asymmetrie der Abhängigkeit von z_p und z_n wird am Ende des Kapitels separat behandelt. Bei den Ionenmobilitäten lässt sich eine leichte Verschiebung hin zu μ_{0n} erkennen. Diese Asymmetrie der elektrolytischen Parametern wird im Anschluss der Diskussion gesondert untersucht. Sowohl bei der maximalen Phasenverschiebung φ_{\max} als auch hier sind die Anteile der Parameter der EDL (f_Q , ζ und ϵ_r) vernachlässigbar gering, da in dem gewählten Parameterraumpunkt die Porenradien $r_i = 1\mu\text{m}$ deutlich größer sind als die Debyelänge $\lambda_D \approx 10\text{nm}$.

Die Summe der Sensitivitätskoeffizienten ist mit 0.793 kleiner als 1. Die beispielsweise Berechnung des Sensitivitätskoeffizienten zweiter Ordnung $S_{r_1, r_2} = 0.1$ zeigt, dass die Interaktion beider Porenradien untereinander einen großen Teil der restlichen Sensitivität erklären kann.

Short narrow pore (SNP) Regime:

Der untersuchte Parameterpunkt ($L_1 = 1000\mu\text{m}$, $L_2 = 0.5\mu\text{m}$, $r_1 = 1\mu\text{m}$, $r_2 = 0.1\mu\text{m}$) wurde gewählt, um der Gleichung (3.21) im SNP Regime zu genügen. Das Verhältnis des Porenhalsradius zur Debyelänge $r_2/\lambda_D \approx 10$ ist hierbei um den Faktor 10 kleiner als im Fall VP. Im Folgenden werden die Unterschiede der Sensitivitäten zum Fall VP diskutiert.

3. Das 2-Zylinder-Modell

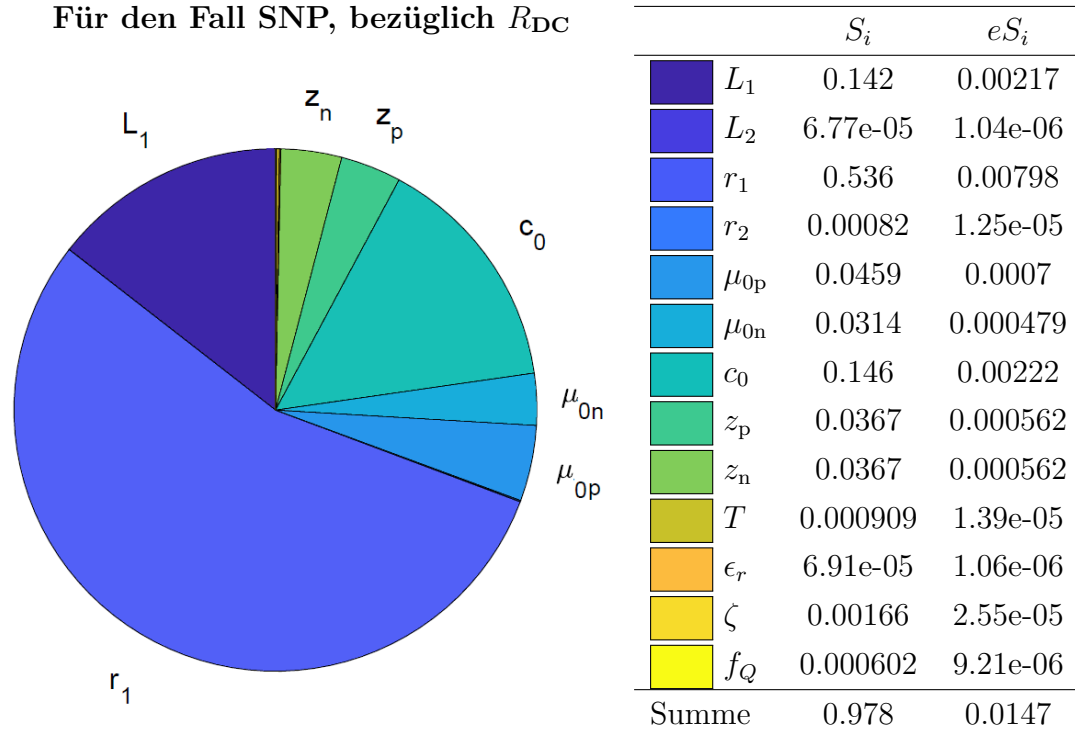


Abbildung 3.11: Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung S_i (Tabelle, links, sowie Torte) und 50%-Vertrauensintervalle eS_i (Tabelle, rechts), der betrachteten Input-Parameter bezüglich R_{DC} . Berechnet nach (3.63) mit den Werten aus Tabelle 3.1, für den Fall SNP.

Gleichstrom-Widerstand R_{DC} :

Die Sensitivitätsanteile der geometrischen Parameter zeigen, dass der Gleichstrom-Widerstand R_{DC} (Abbildung 3.11) maßgeblich von dem weiten und langen Porenbauch dominiert wird. Bei den elektrolytischen Parametern ist, im Gegenteil zu Fall VP, der Unterschied zwischen den Anteilen der Ionenmobilitäten μ_{0k} und Ionenwertigkeiten z_k nicht mehr zu vernachlässigen, und die beiden Größen in diesem Fall nicht als äquivalent anzusehen. Die Anteile von z_k sind gleich, wohingegen μ_{0p} etwas größer ist als z_k , und μ_{0n} etwas kleiner. Die Begründung liegt in dem engen und kurzen Porenbauch. Das Verhältnis r_2/λ_D ist hier kleiner als in VP und der Anteil der EDL bei der Berechnung von R_{DC} ist dadurch größer und damit auch der Anteil der Sternschicht-Leitfähigkeit, die (im Fall von negativem Zeta-Potential ζ) von den Kationen getragen wird.

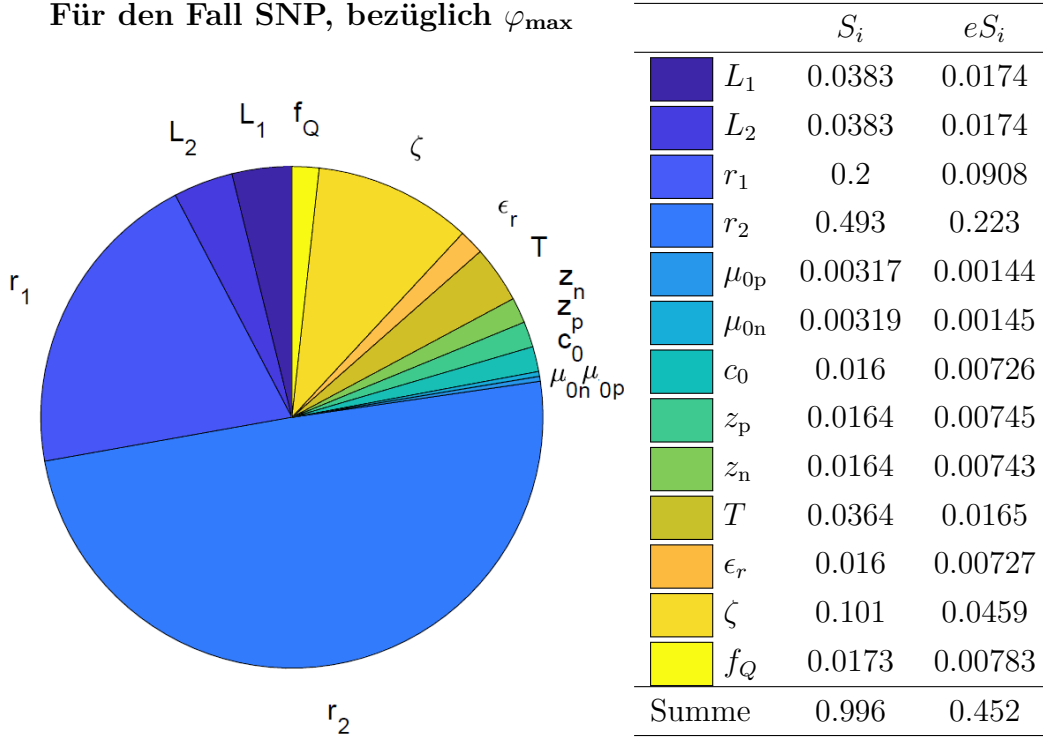


Abbildung 3.12: Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung S_i (Tabelle, links, sowie Torte) und 50%-Vertrauensintervalle eS_i (Tabelle, rechts), der betrachteten Input-Parameter bezüglich φ_{\max} . Berechnet nach (3.63) mit den Werten aus Tabelle 3.1, für den Fall SNP.

Maximale Phasenverschiebung φ_{\max} :

Die Sensitivitätsanalyse der absoluten maximalen Phasenverschiebung φ_{\max} (Abbildung 3.12) zeigt, dass der Radius des Porenhalbes r_2 dominant ist, da das Verhältnis $r_2/\lambda_D \approx 10$ deutlich kleiner als das Verhältnis $r_1/\lambda_D \approx 100$ ist. Dadurch geht die EDL bei der Variation von r_2 stärker in die Berechnung der Transportzahlen ein, die den Polarisierungseffekt variieren. Die Porenängen L_i haben den gleichen Anteil, der deutlich kleiner als der der Porenradien ist. Bei den elektrolytischen Parametern zeigt sich, dass die Ionenmobilitäten μ_{0k} und -wertigkeiten z_k für beide Ionensorten gleichwertig sind, jedoch der Anteil der Ionenwertigkeiten z_k höher ist im Vergleich zu den Ionenmobilitäten μ_{0k} . Der höhere Anteil von z_k im Vergleich zu μ_{0k} ist zu erwarten, da z_k in die Berechnung der EDL in der Debyelänge λ_D eingeht und μ_{0k} nicht. Durch die größere Bedeutung der EDL in diesem Fall, haben die EDL Parameter (f_Q , ζ und ϵ_r) hier einen größeren Anteil an der Sensitivität als im Fall VP.

3. Das 2-Zylinder-Modell

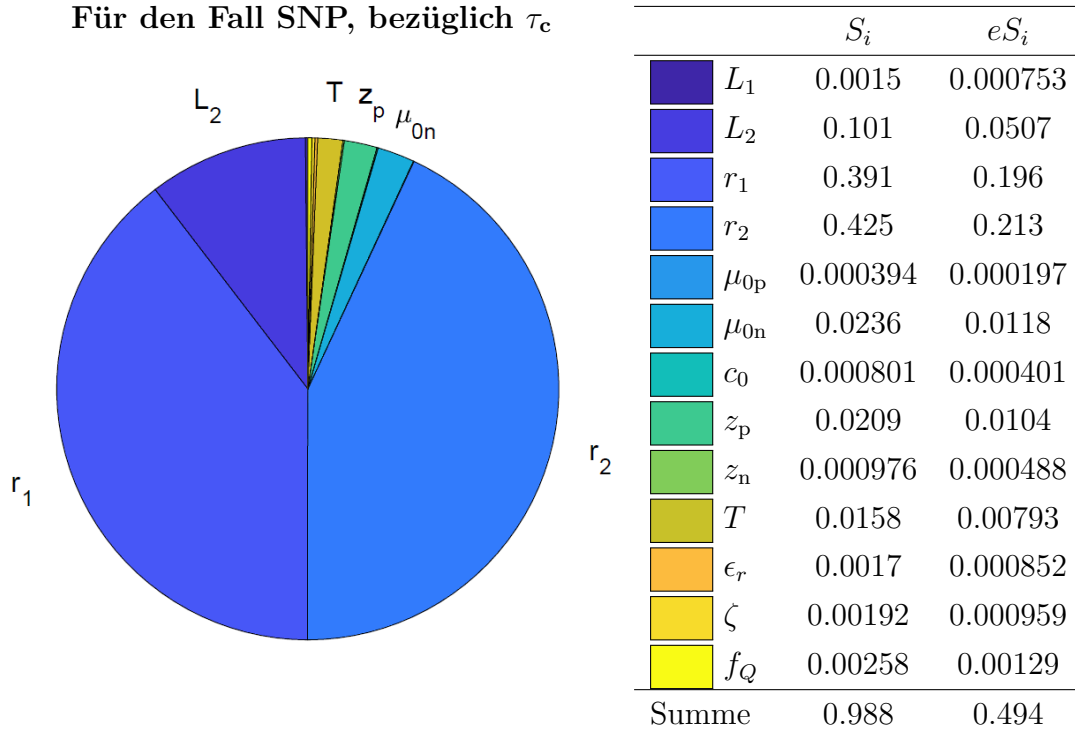


Abbildung 3.13: Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung S_i (Tabelle, links, sowie Torte) und 50%-Vertrauensintervalle eS_i (Tabelle, rechts), der betrachteten Input-Parameter bezüglich τ_c . Berechnet nach (3.63) mit den Werten aus Tabelle 3.1, für den Fall SNP.

Relaxationszeit τ_c :

Im Vergleich zum Fall VP hängt die Relaxationszeit τ_c (Abbildung 3.13) maßgeblich von L_2 ab. Zusätzlich haben die Porenradien r_i an diesem Punkt im Parameterraum einen großen, gleichwertigen Anteil an der Sensitivität. Die Abhängigkeit von τ_c von L_2 und den Porenradien r_i im Fall SNP, zeigten auch Hördt et al. (2017) analytisch:

$$\tau_{\text{SNP}} = L_2^2 \left(\frac{r_1}{r_2} \right)^4 \frac{1 + \alpha^2}{16D_0\beta^2}, \quad (3.66)$$

mit τ_{SNP} der Relaxationszeit im Fall SNP, $D_0 = D_p = D_n$ dem Diffusionskoeffizienten für beide Ionensorten sowie $\alpha^2 = \tilde{b}_{p2}/\tilde{b}_{n2}$ und $\beta^2 = \tilde{b}_{p2}\tilde{b}_{n2}$ einem Effektivitäts- respektive Schiefeparameter.

Bei den elektrolytischen Parametern lässt sich erkennen, dass die Temperatur T und die Anionenmobilität μ_{0n} gleichwertig sind. Wie bei VP geht die Kationenwertigkeit z_p mit einem ähnlichen Anteil wie T ein, während die Anionenwertigkeit z_n vernachlässigbar klein ist. Der Anteil der Anionenmobilität μ_{0n} ist hier deutlich höher als der der Kationenmobilität μ_{0p} .

Wide pore (WP) Regime:

Der untersuchte Parameterpunkt ($L_1 = 100 \text{ } \mu\text{m}$, $L_2 = 10 \text{ } \mu\text{m}$, $r_1 = 1 \text{ } \mu\text{m}$, $r_2 = 0.1 \text{ } \mu\text{m}$) wurde gewählt um der Gleichung (3.21) im WP Regime zu genügen. Das Verhältnis des Porenhalsradius zur Debyelänge $r_2/\lambda_D \approx 10$ ist hierbei um den Faktor 10 kleiner als im Fall VP.

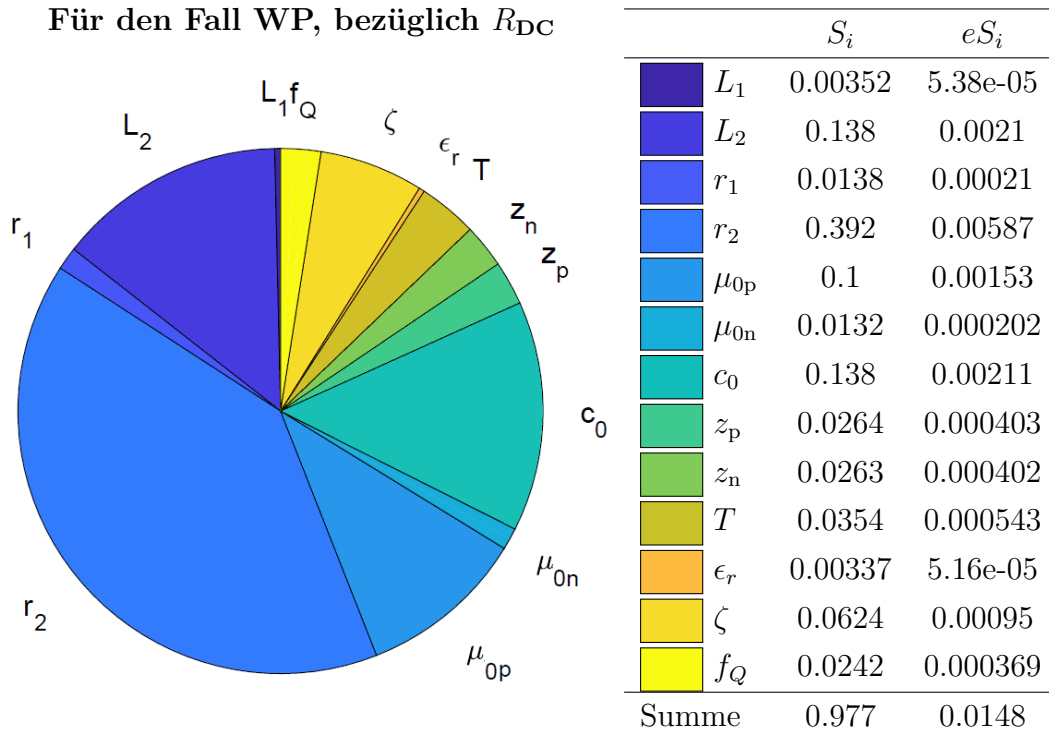


Abbildung 3.14: Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung S_i (Tabelle, links, sowie Torte) und 50%-Vertrauensintervalle eS_i (Tabelle, rechts), der betrachteten Input-Parameter bezüglich R_{DC} . Berechnet nach (3.63) mit den Werten aus Tabelle 3.1, für den Fall WP.

Gleichstrom-Widerstand R_{DC} :

Die Sensitivität des Gleichstrom-Widerstand R_{DC} (Abbildung 3.14) ist in diesem Fall, im Gegensatz zum Fall SNP, durch den engen und kurzen Porenhals dominiert. Dies hat als Ursache, dass die Porenbauchlänge L_1 im Vergleich zu SNP deutlich kleiner ist und ihre Variation keinen starken Beitrag liefert. Anteilmäßig gewinnt der Porenhals an Bedeutung und somit die EDL. Das äußert sich auch in den EDL Parametern (f_Q , ζ und ϵ_r), die hier einen größeren Anteil einnehmen. Noch deutlicher als im Fall SNP zeigt sich hier die größere Abweichung von μ_{0k} zu z_p , mit $\mu_{0p} > z_k$ und $\mu_{0n} < z_k$.

3. Das 2-Zylinder-Modell

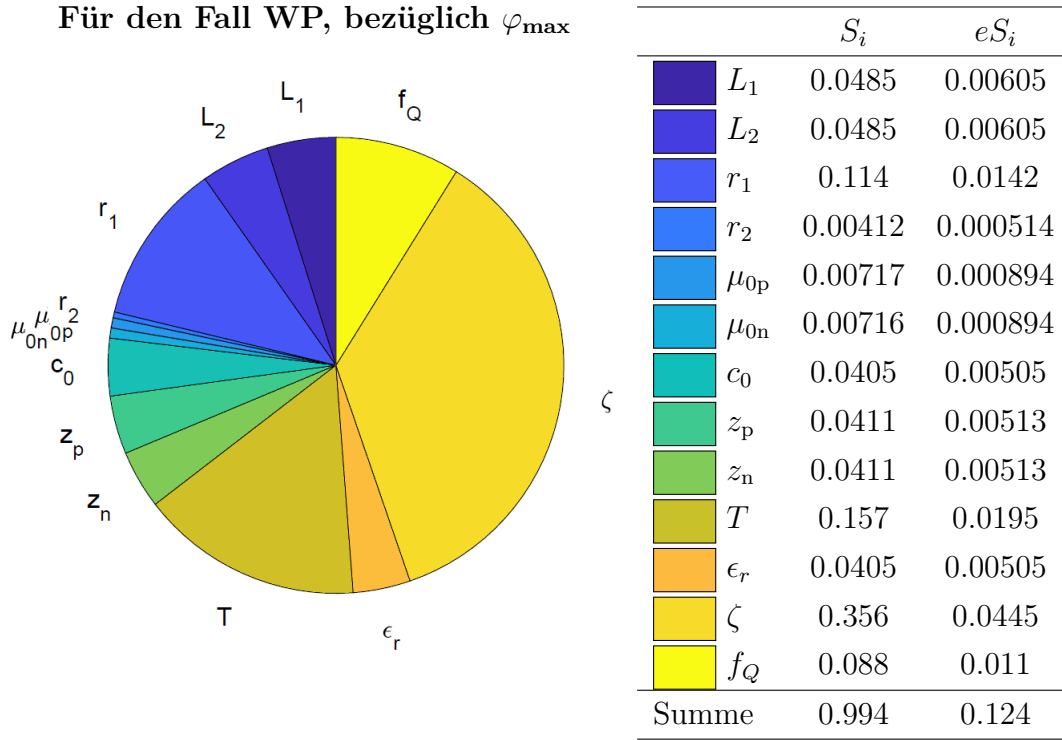


Abbildung 3.15: Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung S_i (Tabelle, links, sowie Torte) und 50%-Vertrauensintervalle eS_i (Tabelle, rechts), der betrachteten Input-Parameter bezüglich φ_{\max} . Berechnet nach (3.63) mit den Werten aus Tabelle 3.1, für den Fall WP.

Maximale Phasenverschiebung φ_{\max} :

Bei den geometrischen Parametern zeigt sich, dass die absolute maximale Phasenverschiebung φ_{\max} (Abbildung 3.15), im Gegensatz zum Fall SNP, durch den Porenbauchradius dominiert ist. Die großen Anteile der EDL Parameter (f_Q , ζ und ϵ_r) zeigen die große Bedeutung der EDL für φ_{\max} in diesem Fall auf. Das Zeta-Potential ζ weist mit 36% den größten Anteil aller Parameter auf, gefolgt von der Temperatur T mit 16% Anteil. Wie im Fall SNP sind die Anteile der Ionenwertigkeiten μ_{0k} kleiner als die von z_k , wobei beide Größen für beide Ionensorten denselben Anteil aufweisen.

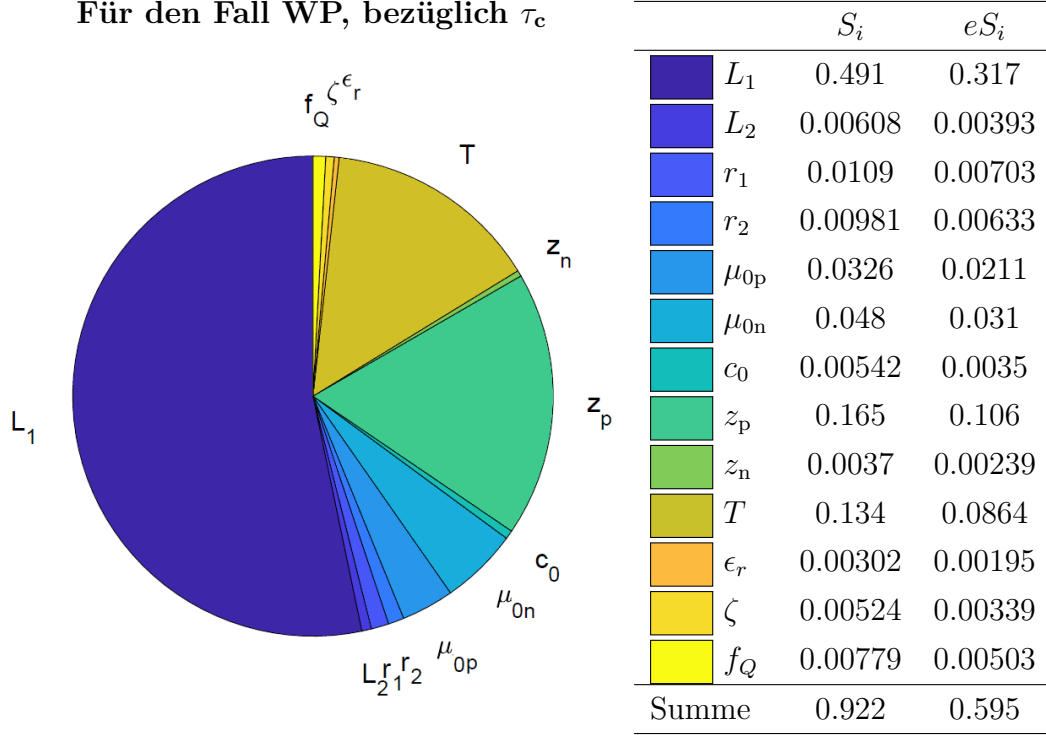


Abbildung 3.16: Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung S_i (Tabelle, links, sowie Torte) und 50%-Vertrauensintervalle eS_i (Tabelle, rechts), der betrachteten Input-Parameter bezüglich τ_c . Berechnet nach (3.63) mit den Werten aus Tabelle 3.1, für den Fall WP.

Relaxationszeit τ_c :

Im Vergleich zum Fall VP hängt die Relaxationszeit τ_c (Abbildung 3.16) maßgeblich von L_1 ab, wie es nach Bückner and Hördt (2013b) beim WP Regime zu erwarten ist:

$$\tau_{LNP} = \tau_{WP} \approx 0.1 \frac{L_1^2}{D_0} \quad (3.67)$$

Ebenso wie im Fall SNP, geht die Temperatur T und die Kationenwertigkeit z_p zu gleich großen Werten ein, während die Anionenwertigkeit z_n vernachlässigbar klein ist. Die Anionenmobilität μ_{0n} ist hier ebenso wie im Fall SNP größer als die Kationenmobilität μ_{0p} .

Zusammenfassung:

Die Sensitivität der drei Output-Größen Gleichstrom-Widerstand R_{DC} , absolute maximale Phasenverschiebung φ_{max} und Relaxationszeit τ_c wurde im Bezug zu den Input-Parametern, die in Tabelle 3.1 angegeben sind, untersucht. Das Verhalten der geometrischen Input-Parameter L_i und r_i entspricht dem, wie es für die drei Fälle SNP, WP und VP zu erwarten ist.

3. Das 2-Zylinder-Modell

Zu der Äquivalenz und der Wichtigkeit der nicht-geometrischen Input-Parameter lassen sich folgende Aussagen treffen:

Wichtigkeit der nicht-geometrischen Parameter:

- Der Parameter c_0 bestimmt maßgeblich R_{DC} , ζ bestimmt maßgeblich φ_{\max} und z_p bestimmt maßgeblich τ_c
- Die EDL Parameter (f_Q , ζ und ϵ_r) haben einen vernachlässigbaren Einfluss auf τ_c
- Mit zunehmender Bedeutung der EDL haben die EDL Parameter einen zunehmenden Einfluss auf R_{DC} und φ_{\max}
- Die elektrolytischen Parameter z_k , μ_{0k} und c_0 bestimmen zum großen Teil R_{DC}
- Bezüglich φ_{\max} ist die Bedeutung von z_k und μ_{0k} für beide Ionensorten gleich
- Mit zunehmender Bedeutung der EDL wird die Bedeutung von μ_{0p} bezüglich R_{DC} größer und von μ_{0n} kleiner

Äquivalenz der nicht-geometrischen Parameter:

- Bei Vernachlässigung der EDL ist μ_{0k} äquivalent zu z_k bei R_{DC} und φ_{\max} , jedoch nicht bei τ_c
- Mit zunehmender Bedeutung der EDL weicht die Bedeutung von μ_{0k} von der von z_k ab und beide Größen können nicht als äquivalent betrachtet werden
- Bezüglich τ_c ist T äquivalent zu z_p

Die Betrachtung aller drei Fälle zeigt, dass nur im Spezialfall von gleich großen Poren eine Äquivalenz der Ionenwertigkeiten und -mobilitäten gegeben ist. Im Allgemeinfall lassen sich keine Äquivalenzen angeben.

Eine Asymmetrie zeigt sich bei den Ionenmobilitäten bezüglich des Gleichstrom-Widerstandes R_{DC} . Mit zunehmender Bedeutung der EDL, sowie negativem ζ , nimmt die Bedeutung von μ_{0p} zu und die von μ_{0n} ab. Eine weitere Asymmetrie zeigt sich bei den Ionenwertigkeiten bezüglich der Relaxationszeit τ_c und wird nachfolgend behandelt.

Asymmetrie der Ionenwertigkeiten und -mobilitäten bezüglich der Relaxationszeit τ_c :

Die Sensitivitätsanalyse der Relaxationszeit ergab eine starke Asymmetrie bezüglich der Ionensorten. Die Relaxationszeit τ_c ist zu gleichen Maßen von T und z_p abhängig, jedoch nicht von z_n . Die Ursache lässt sich in der Gleichung der Relaxationszeiten (3.6) finden, die nach Bückner und Hördt (2013b) zu einer symmetrischen Form umgeschrieben werden kann:

$$\tau_i = \frac{L_i^2}{8D_{pi}t_{ni}} = \frac{L_i^2(D_{pi} + D_{ni})}{8D_{pi}D_{ni}}. \quad (3.68)$$

Diese Symmetrie geht jedoch verloren, wenn die allgemeingültigen Formen der Diffusionskoeffizienten (3.23) und der Relaxationszeiten (3.24) verwendet wird:

$$\tau_i = \frac{L_i^2(D_{pi}G_p + D_{ni}G_n)}{8D_{pi}D_{ni}G_n}, \quad (3.69)$$

mit $G_k = c_{0k}z_k^2$ aus (3.34). Die Evaluation von (3.69) ist für $z_k = 1 \pm 0.01$ in Abbildung 3.17 zu sehen und zeigt eine signifikant stärkere Abhängigkeit von z_p .

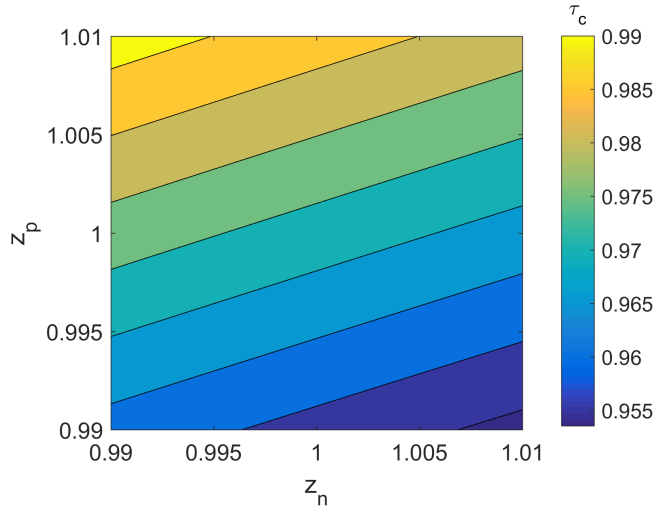


Abbildung 3.17: Relaxationszeit τ_c in Abhängigkeit der Ionenwertigkeiten z_p und z_n . Berechnet nach (3.6), mit $L_i = 100 \mu\text{m}$, $\mu_{ki} = 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{Vs})$ und $c_{0k} = 1 \text{ mol/m}^3$, unter der Verwendung der allgemeingültigen Formen der Diffusionskoeffizienten (3.23) und Transportzahlen (3.24).

Bei der Erweiterung des Modells auf mehrwertige Elektrolyte (Kapitel 3.2.1) wurde nur der Gleichstrom-Fall betrachtet. Um die Asymmetrie bezüglich der Relaxationszeit τ_c aufzulösen, muss das Modell auch bezüglich der Polarisierbarkeit, und somit der Relaxationszeiten, auf mehrwertige Elektrolyte erweitert werden. Hierzu muss die Herleitung des Ursprungsmodells nach Marshall and Madden (1959) untersucht und an den signifikanten Stellen erweitert werden.

4. Das Netzwerkmodell

Das erweiterte 2-Zylinder-Modell (Kapitel 3) ist in der Lage SIP-Spektren zu produzieren, die einen großen Bereich abdecken (Hördt et al., 2017), welcher auch den einschließt, der in Labormessungen gemessen wird (z.B. Kruschwitz et al., 2016). Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch SIP Spektren von vier unterschiedlichen Ausführungen des 2-Zylinder-Modells. Diese unterscheiden sich in ihren geometrischen Parametern, während die elektrolytischen Parameter gleich belassen worden sind (Tabelle 4.1). Die Werte wurden gewählt, um einen späteren Vergleich mit Labormessungen zu ermöglichen (Kapitel 4.4). Die Phasenspektren zeigen typische Verläufe mit einer ansteigenden absoluten Phase, einem Peak φ_{\max} , bei der Relaxationszeit $\tau_c = 1/\omega_c$ und einem anschließenden Abfall.

4. Das Netzwerkmodell

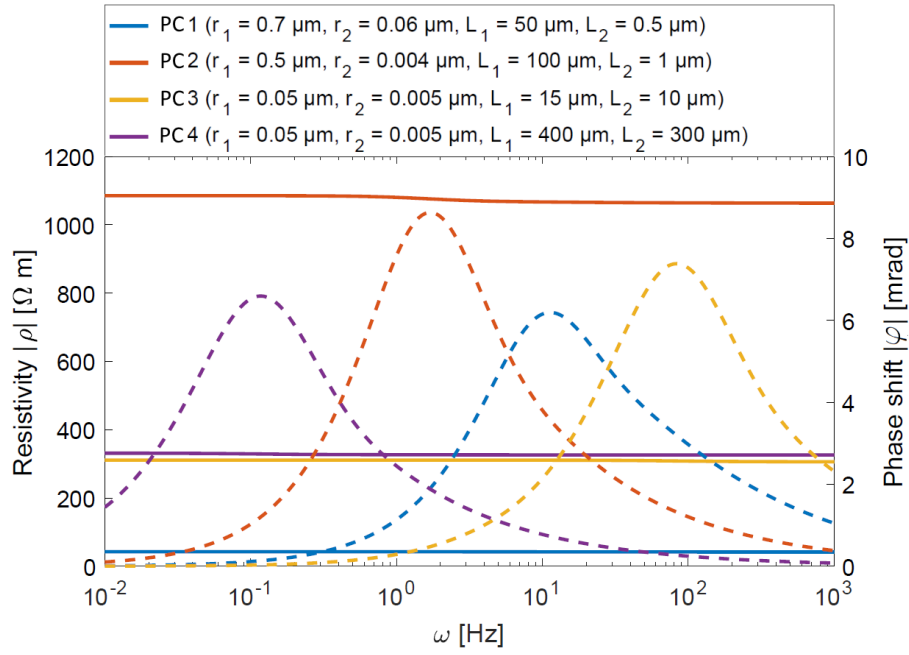


Abbildung 4.1: SIP-Spektren von 4 Porenkombinationen (PC) mit unterschiedlichen geometrischen Parametern (r_i , L_i und $r_s = 1.4 r_1$) und gleichen elektrolytischen Parametern (Tabelle 4.1). Absoluter spezifischer Widerstand $|\rho|$ (durchgezogene Linien) und absolute Phasenverschiebung $|\varphi|$ (gestrichelte Linien). Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der elektrolytischen Parameter und ihrer Werte die, wenn nicht anders angegeben, in dieser Arbeit verwendet werden. Mit Ionenmobilitäten $\mu_{0k} = \frac{1}{eN_A} \lambda_{0k}$ aus den molaren Grenzleitfähigkeiten. Werte für * wurden mit Gleichung (3.11) und (3.16) berechnet. Tabelle nach Stebner et al. (2017).

Symbol	Beschreibung	Wert
c_0	Ionenkonzentration des undissoziierten Moleküls im freien Elektrolyt	8 mol/m ³
pH	pH	6
μ_{0p}	Kationenmobilität	$5.193 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{Vs})$
μ_{0n}	Anionenmobilität	$7.960 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/(\text{Vs})$
z_k	Kationen- und Anionenwertigkeit	1
T	Temperatur	298 K
η	Dynamische Viskosität des Fluids	0.001 (Ns)/m ²
ϵ_r	Permittivität des Fluids	80
ζ	Zeta-Potential*	-0.0443 V
f_Q	Partitions-Koeffizient*	0.4151

Ein Vergleich der vom erweiterten 2-Zylinder-Modell simulierten SIP-Spektren mit

gemessenen realer poröser Medien erweist sich als schwierig. Das Modell berechnet ein SIP-Spektrum für eine bestimmte Porenkombination, die aus einem Porenbauch und einem Porenhals besteht. Ein reales poröses Material weist jedoch eine unterschiedlich beschaffene mikroskopische Struktur auf, die, sofern eine Porenstruktur angenommen werden kann, ein breites Spektrum an unterschiedlichen Porenradien und Porenlängen, und somit unterschiedliche Porenkombinationen, aufweisen kann.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen dieser Arbeit ein auf Impedanznetzwerken basierendes Netzwerkmodell formuliert, für welches sowohl petrophysikalische Eigenschaften, wie Porosität (Poren- zum Gesamtvolumen) oder spezifische innere Oberfläche (Porenoberfläche zum Gesamtvolumen), als auch SIP Spektren berechnet werden können. Als Grundlage der Porenverteilung des Netzwerkes wurden reale Messdaten von Sandsteinen verwendet.

4.1. Impedanznetzwerke

Als einen nächsten Schritt in Richtung realer Materialien wurden viele Impedanzen des erweiterten 2-Zylinder-Modells, jeweils mit unterschiedlichen geometrischen und gleichen elektrolytischen Parametern, zu einem Impedanznetzwerk zusammengeschlossen (Abbildung 4.2). Dieses repräsentiert einen Teil des realen Materials, der stellvertretend für das gesamte Material steht.

4. Das Netzwerkmodell

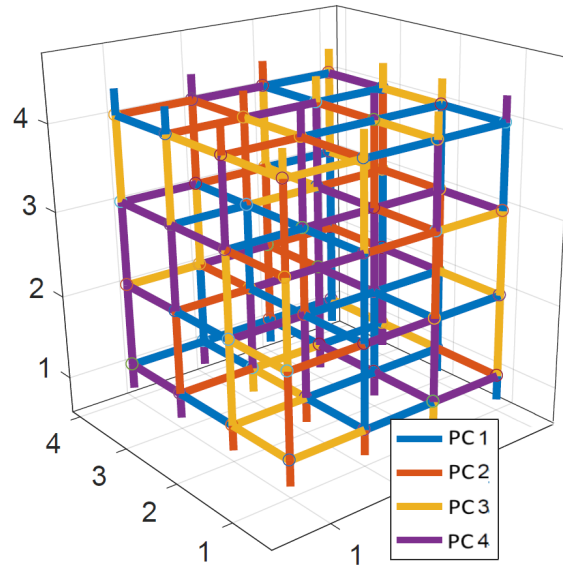


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Porenkombinationen (PC) aus Abbildung 4.1, gleichverteilt in einem 3D-Impedanznetzwerk. Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Traditionelle Netzwerkkonzepte (z.B. Blunt et al., 2013; Dong and Blunt, 2009) verwenden ein Porensystem bestehend aus Porenbäuchen die mit mehreren Porenhälsen untereinander verbunden sind. Hierbei werden die Porenbäuche mittels eines ‘maximum inscribed sphere’ Algorithmus aus Porenradienverteilungen bestimmt, die mit Micro-Computer-Tomografie (μ -CT) gemessen wurden. Dieses Konzept lässt sich nicht auf das 2-Zylinder-Modell übertragen, da hier immer ein Porenbauch mit einem einzigen Porenhals verbunden wird. Aus diesem Grund besteht das Impedanznetzwerk aus einer Anzahl von Knotenpunkten, die durch die 2-Zylinder-Impedanzen (jeweils mit einem Porenhals und -bauch) miteinander verbunden sind. Dabei sind die Knotenpunkte ideal leitend und nicht polarisierend. Anstatt der verbindenden 2-Zylinder-Impedanzen (3.56) können an dieser Stelle auch die spezifischen Widerstände (3.58) verwendet werden, um den gesamten spezifischen Widerstand des Netzwerkes zu berechnen. Diese Art der Berechnung des spezifischen Widerstandes wird detailliert in Kapitel 5.4 diskutiert.

Die Anzahl der Nachbarn eines Knotenpunktes die durch die Impedanzen mit ihm verbunden sind, kann beliebig gewählt werden. Sie hat keine Auswirkung auf die prinzipielle Berechnung der Gesamtimpedanz. Der einfachste Fall ist ein quadratisches (2D) oder ein kubisches Netzwerk (3D) mit 4 respektive 6 Nachbarn (Batrouni and Hansen, 1988; Raoof and Hassanizadeh, 2010). Andere Arbeiten schlagen zusätzliche diagonale Verbindungen zu nicht benachbarten Knoten vor (Raoof and Hassanizadeh, 2010), oder einen fraktalen Aufbau (Bahr, 1997). Für diese Arbeit

wurden einfache quadratische und kubische Netzwerke verwendet.

Die in dieser Arbeit vorgeschlagene Netzwerkkonstruktion unterscheidet sich zu bereits vorhandenen, sich mit Widerstandsnetzwerken beschäftigten, Arbeiten (z.B. Bahr, 1997; Bigalke, 1999): Die hier vorgestellte Konstruktion lässt auch eine Berechnung der Impedanz zu, die, auf der Membranpolarisation basierend, zusätzlich eine Verknüpfung mit Porenraumeigenschaften erlaubt.

Ein Netzwerk mit der Dimension $D = 2, 3$ der Kantenlänge $l > 1$ besteht aus

$$n = l^D \quad (4.1)$$

inneren Knoten, die durch Impedanzen miteinander verbunden sind. Um ein angelegtes elektrisches Feld zu simulieren, werden an zwei gegenüberliegenden Seiten des Netzwerkes zusätzliche äußere Randknoten mit positivem und negativem Potential modelliert (Abbildung 4.3). An den restlichen Seiten des Netzwerkes wurden keine anliegenden Potentiale angenommen. Diese Konstruktion ähnelt der, die in Laborversuchen verwendet wird, wo jedoch meist Zylinder (anstelle von Würfeln) verwendet werden.

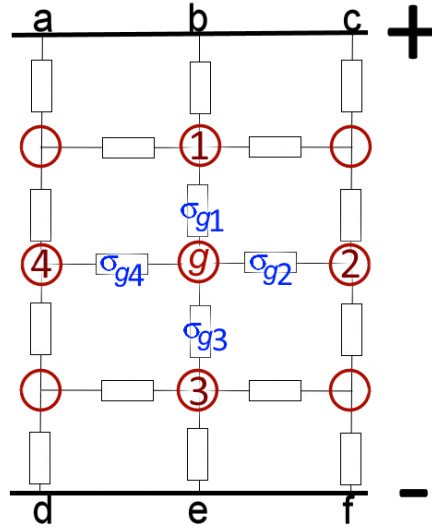


Abbildung 4.3: Beispiel eines Netzwerkes mit der Dimension $D = 2$ und Kantenlänge $l = 3$, bestehend aus 9 inneren Knoten (Kreise) und 6 Randknoten (a, b, c oben und d, e, f unten) mit Potential $+$ und $-$. Die inneren Knoten sind unter sich und mit den Randknoten durch Impedanzen miteinander verbunden. Beispielknoten g verbunden mit 4 Nachbarknoten durch Impedanzen mit der komplexen Leitfähigkeit σ_{gh} . Abbildung modifiziert nach Stebner et al. (2017).

4. Das Netzwerkmodell

Die Gesamtzahl m der im Netzwerk eingebauten Impedanzen ist

$$m = Dl^D - l^{(D-1)}(D - 2) \quad (4.2)$$

und skaliert mit $O(l^D = n)$.

Die Berechnung der Gesamtimpedanz des Netzwerkes erfolgt durch die numerische Relaxierung des durch das äußere Potential unter Spannung gesetzten Netzwerkes. Hierbei wird ein lineares Gleichungssystem gelöst, welches sich aus dem Kirchhoff'sche Gesetz ergibt:

$$\sum_{h=1}^{\hat{u}} \sigma_{gh}(\omega) (\hat{V}_g - \hat{V}_h) = 0, \quad (4.3)$$

für jeden Knoten $g = (1, \dots, n)$ und seine Nachbarn $h = (1, \dots, \hat{u})$, mit der Leitfähigkeit $\sigma_{gh}(\omega) = \frac{1}{\rho_{gh}(\omega)}$ als Kehrwert des spezifischen Widerstandes aus (3.58) (bzw. der Admittanz $\sigma_{gh}(\omega) = \frac{1}{Z_{gh}(\omega)}$ als Kehrwert der Impedanz aus (3.56)) und $\hat{V}_{g,h}$ der Potentiale der Knoten. \hat{u} ist hierbei die Anzahl der Nachbarn. Es gilt $\hat{u} = 2D$ für Knoten, die vollständig von Nachbarknoten umgeben sind, $\hat{u} = D + 1$ für Knoten am Rand, und $\hat{u} = D$ für Knoten in den Ecken. Die Verteilung von σ_{gh} innerhalb des Netzwerkes kann beliebig gewählt werden und wird für den Fall realistischer Netzwerke in Kapitel 4.3 ausführlich untersucht. Das Gleichungssystem (4.3) besitzt n Gleichungen und kann in der Matrixschreibweise formuliert werden zu:

$$\mathbf{D} \cdot \hat{\mathbf{V}} = \mathbf{B}. \quad (4.4)$$

Hierbei ist \mathbf{D} eine $n \times n$ Matrix, die aus Leitfähigkeiten aufgebaut ist, \mathbf{B} ein Vektor der Größe n mit $2l^{(D-1)}$ Elementen ungleich Null, der aus den Randknotenpotentialen und der verbundenen Leitfähigkeiten aufgebaut ist und $\hat{\mathbf{V}}$ ein Vektor der Größe n mit den Potentialen der inneren Knoten \hat{V}_g . Die Lösung des Gleichungssystems (4.4) liefert $\hat{\mathbf{V}}$ und der spezifische Widerstand $\rho_{\text{net}}(\omega)$ (bzw. die Impedanz $Z_{\text{net}}(\omega)$) des Netzwerkes kann aus dem Strom berechnet werden, der durch die mit den Randknoten verbundenen Impedanzen fließt (z.B. Batrouni and Hansen, 1988).

Ein exemplarisches Beispiel des aufgestellten Matrix-Gleichungssystems (4.4) für das zweidimensionale Netzwerk (Kantenlänge $l = 3$) aus Abbildung 4.3 mit $n = 9$ inneren Knoten und 6 äußeren Randknoten (a, b, c oben und d, e, f unten), sieht

wie folgt aus (eine detaillierte Herleitung findet sich in Anhang A.4):

$$\begin{pmatrix}
 \sigma_{1a} + \sigma_{12} + \sigma_{14} & -\sigma_{12} & 0 & -\sigma_{14} & 0 \\
 -\sigma_{21} & \sigma_{2b} + \sigma_{23} + \sigma_{25} + \sigma_{21} & -\sigma_{23} & 0 & -\sigma_{25} \\
 0 & -\sigma_{32} & \sigma_{3c} + \sigma_{36} + \sigma_{32} & 0 & 0 \\
 -\sigma_{41} & 0 & 0 & \sigma_{41} + \sigma_{45} + \sigma_{47} & -\sigma_{45} \\
 0 & -\sigma_{52} & 0 & -\sigma_{54} & \sigma_{52} + \sigma_{56} + \sigma_{58} + \sigma_{54} \\
 0 & 0 & -\sigma_{63} & 0 & -\sigma_{65} \\
 0 & 0 & 0 & -\sigma_{74} & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & -\sigma_{85} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix}
 \begin{pmatrix}
 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -\sigma_{36} & 0 & 0 & 0 \\
 0 & -\sigma_{47} & 0 & 0 \\
 -\sigma_{56} & 0 & -\sigma_{58} & 0 \\
 \sigma_{63} + \sigma_{69} + \sigma_{65} & 0 & 0 & -\sigma_{69} \\
 0 & \sigma_{74} + \sigma_{78} + \sigma_{7d} & -\sigma_{78} & 0 \\
 0 & -\sigma_{87} & \sigma_{85} + \sigma_{89} + \sigma_{8e} + \sigma_{87} & -\sigma_{89} \\
 -\sigma_{96} & 0 & -\sigma_{98} & \sigma_{96} + \sigma_{9f} + \sigma_{98}
 \end{pmatrix}
 \cdot
 \begin{pmatrix}
 \hat{V}_1 \\
 \hat{V}_2 \\
 \hat{V}_3 \\
 \hat{V}_4 \\
 \hat{V}_5 \\
 \hat{V}_6 \\
 \hat{V}_7 \\
 \hat{V}_8 \\
 \hat{V}_9
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 \sigma_{1a} \hat{V}_a \\
 \sigma_{2b} \hat{V}_b \\
 \sigma_{3c} \hat{V}_c \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 \sigma_{7d} \hat{V}_d \\
 \sigma_{8e} \hat{V}_e \\
 \sigma_{9f} \hat{V}_f
 \end{pmatrix}.
 \quad (4.5)$$

wobei gilt $\sigma_{gh} = \sigma_{hg}$. Die Berechnungsdauer des Potentialvektors \mathbf{V} ist maßgeblich von der Beschaffenheit der Matrix \mathbf{D} abhängig. Die Elemente von \mathbf{D} zeigen die Verbindung eines jeden Knotens zu jedem anderen. Da im Falle von $D = 3$ jeder Knoten nur höchstens 6 Nachbarn (innerhalb des Würfels) und mindestens 3 (in den Ecken) hat, ist \mathbf{D} dünn besetzt und weist eine Bandstruktur auf, wie in Abbildung 4.4 exemplarisch für ein Netzwerk mit $l = 5$ und $D = 3$ ($n = 125$ Knoten) zu sehen ist.

4. Das Netzwerkmodell

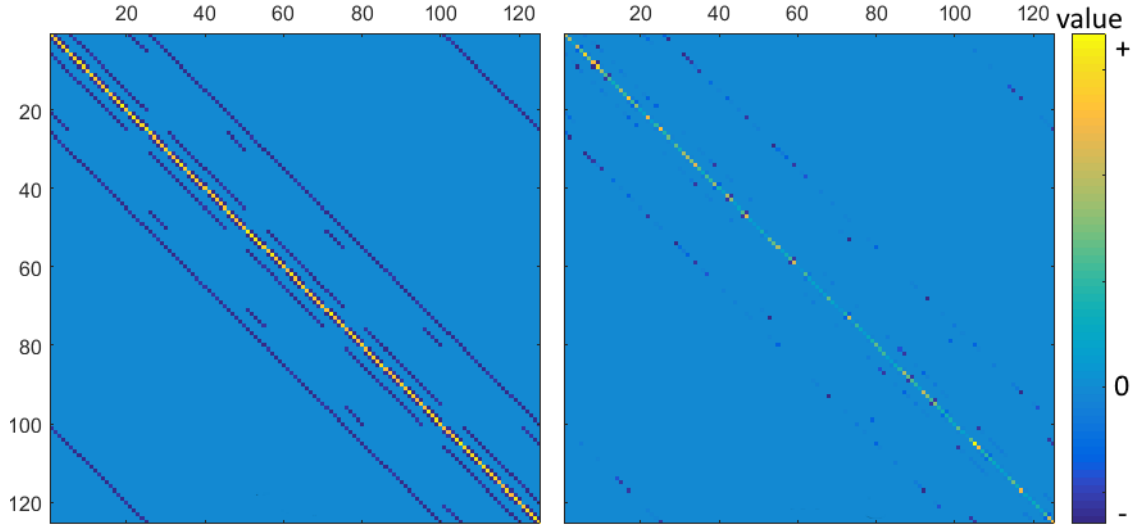


Abbildung 4.4: Struktur einer Beispielmatrix \mathbf{D} aus Gleichung (4.4) mit 125×125 Elementen, für ein Netzwerk mit $l = 5$ und $D = 3$. Realteil (links) und Imaginärteil (rechts). Das Vorzeichen der Einträge ist farbkodiert. Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Für die Lösung des Matrixsystems (4.4) wurde ein Verfahren aus der Klasse der Krylow-Unterraum-Verfahren (siehe z.B. Saad, 2003) verwendet. Krylow-Unterraum-Verfahren stellen robuste iterative Verfahren zur Lösung von linearen Gleichungssystemen wie (4.5) dar. Für das Ausgangsproblem in Matrixschreibweise (4.4) wird für eine beliebige Startlösung $\hat{\mathbf{V}}_0$ das Residuum

$$\hat{\mathbf{r}}_0 = \mathbf{B} - \mathbf{D}\hat{\mathbf{V}}_0 \quad (4.6)$$

berechnet. Für $\hat{\mathbf{r}}_0$ und \mathbf{D} lässt sich für die u -te Iteration ein Krylow-Unterraum definieren:

$$\mathcal{K}_u = \text{span}\{\hat{\mathbf{r}}_0, \mathbf{D}\hat{\mathbf{r}}_0, \dots, \mathbf{D}^{u-1}\hat{\mathbf{r}}_0\}. \quad (4.7)$$

Verfahren aus der Krylow-Unterraum-Klasse finden eine Näherungslösung $\hat{\mathbf{V}}_u \in \hat{\mathbf{V}}_0 + \mathcal{K}_u$, so dass das neue Residuum $\hat{\mathbf{r}}_u$ orthogonal zu einem Krylow-Unterraum \mathcal{L}_u steht, der im einfachsten Fall (CG-Verfahren, Stiefel (1952)) wieder \mathcal{K}_u entspricht. Mit jedem Iterationsschritt $u = 1, 2, \dots$ nähert sich $\hat{\mathbf{r}}_0 \rightarrow 0$. Für die Berechnung werden nur Matrix-Vektor- und Skalar-Multiplikationen benötigt, was besonders bei dünnbesetzten Matrizen wie \mathbf{D} zu einer schnellen Berechnung führt, welche in der Regel bei $u \ll n$ Iterationsschritten eine hinreichend genaue Lösung ergibt. Spezielle Lösungsverfahren unterscheiden sich in der Wahl von \mathcal{K}_u und nutzen dafür Eigenschaften der Matrix \mathbf{D} aus. In dieser Arbeit wurde das MINRES (‘minimal residual’) Verfahren verwendet, welches für indefinite und symmetrische Matrizen,

wie **D** (siehe Abbildung 4.4), besonders geeignet ist (Paige and Saunders, 1975). Eine weitere Methode aus der Krylow-Unterraum-Klasse ist GMRES (‘generalized minimal residual’), welche keine Symmetrie voraussetzt, jedoch nicht so schnell konvergiert wie MINRES (Saad and Schultz, 1986). Der Wahl des speziellen Lösungsverfahrens ist eine geringere Bedeutung zuzumessen als einer Präkonditionierung des Gleichungssystems, welche einen viel höheren Einfluss auf die Konvergenzgeschwindigkeit hat (Saad, 2003). Die Berechnungszeit von MINRES skaliert, wie alle Krylow-Unterraum-Verfahren, mit $O(l^D = n)$. Abbildung 4.5 zeigt exemplarisch die Berechnungszeit für die Impedanz des Netzwerkes aus Abbildung 4.2.

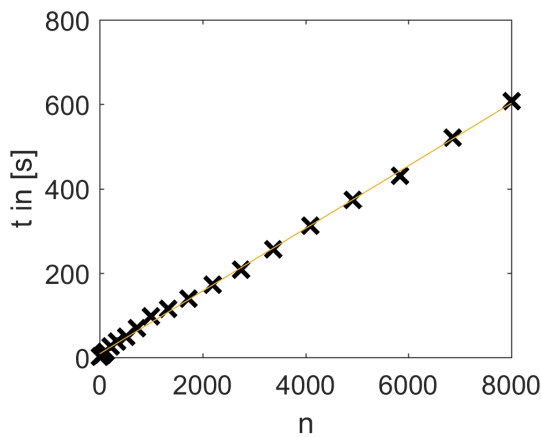


Abbildung 4.5: Berechnungszeit t über der Anzahl der Knotenpunkte n nach Gleichung (4.1). Berechnet mit den Potenzenkombinationen aus Abbildung 4.1.

Ein Vergleich des berechneten SIP-Spektrums des Netzwerkes aus Abbildung 4.2 mit dem geometrischen Mittel aller Spektren der im Netzwerk vorkommenden Einzelimpedanzen zeigt Abbildung 4.6. Die Mittelung (schwarze Linien) weist ein stark ausgeprägtes Maximum des Phasenspektrums auf, während die berechnete Phase (rot) ein quasi-kontinuierliches Verhalten aufweist, wie es gemessenen Daten ähnlicher ist. Der spezifische Widerstand ist bei dem berechneten Spektrum deutlich geringer, als bei der Mittelung. Der Unterschied zeigt, dass eine Mittelung über die Einzelimpedanzen nicht die Berechnung der Gesamtimpedanz des Netzwerkes ersetzen kann.

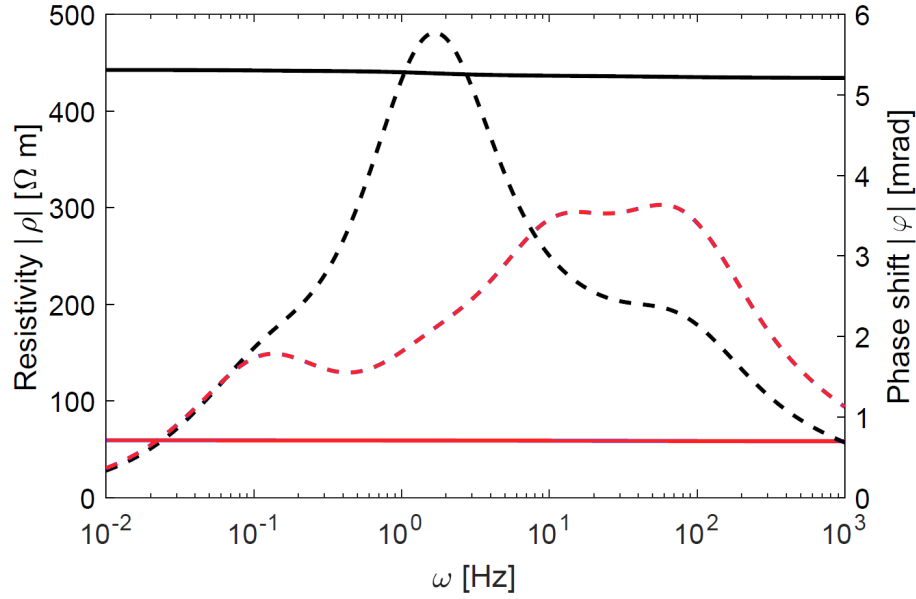


Abbildung 4.6: SIP Spektren des in Abbildung 4.2 gezeigten Netzwerkes. Rot: Berechnetes SIP-Spektrum des Netzwerkes. Schwarz: Geometrisches Mittel über alle Einzelspektren. Phase $|\varphi|$ (gestrichelte Linien) und spezifischer Widerstand $|\rho|$ (durchgezogene Linien). Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Für den Vergleich mit Labormessungen sollen die Parameter der einzelnen Porenkombinationen so gewählt werden, dass einige Eigenschaften des Netzwerkes möglichst genau denen des untersuchten realen porösen Materials entsprechen, welches mit einem Elektrolyt gesättigt ist. Daraus folgt, dass die elektrolytischen Parameter für alle Porenkombinationen gleich sind, während sich jedoch die geometrischen Parametern (L_i , r_i , r_s) unterscheiden. Deren Gesamtanzahl für das gesamte Netzwerk beträgt $5 \cdot m$. Für große Netzwerke ergibt das einen Parameterraum, der schwierig untersuchbar ist. Um die Anzahl der geometrischen Parameter zu reduzieren und sie von der Netzwerkgröße unabhängig zu machen, wurde eine Umparametrisierung durchgeführt. Hierfür wurden einige Annahmen getroffen, die anhand von Untersuchungen an der Porenstruktur poröser Medien abgeleitet worden sind.

4.2. Innere Struktur poröser Medien

Die in diesem Kapitel diskutierten Messdaten wurden von Halisch (pers. Komm.) vom Leibniz-Institut für Angewandte Geophysik in Hannover zur Verfügung gestellt und sind in Stebner et al. (2017) veröffentlicht.

Für die Untersuchung der Porenstruktur von Materialproben stehen unterschied-

liche Methoden zur Verfügung. Einen ersten Eindruck von der Beschaffenheit liefert die Rasterelektronenmikroskop (REM) Methode. Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen REM Bilder von zwei deutschen Speichergesteinen aus der Kreidezeit, die in dieser Arbeit untersucht wurden, dem Bentheimer (BE) und dem Obernkirchener (OK) Sandstein. Die REM Bilder zeigen eine typische Struktur von Sandsteinen mit relativ großen, in Abhängigkeit vom Verwitterungsgrad zerklüfteten Partikeln, die zum größten Teil aus Silikat bestehen und die von relativ kleinen Partikeln umgeben sind, die die Zwischenräume füllen. Durch das Zusammenspiel von kleinen und großen Partikeln können sich sowohl kleine Mikrorisse (Abbildung 4.7 mittig, Abbildung 4.8 rechts-oben) als auch große Porenkanäle (Abbildung 4.7 links, Abbildung 4.8 mittig) bilden und eine Porenstruktur aus weiten Porenbäuchen und engen Porenhälsen entsteht.

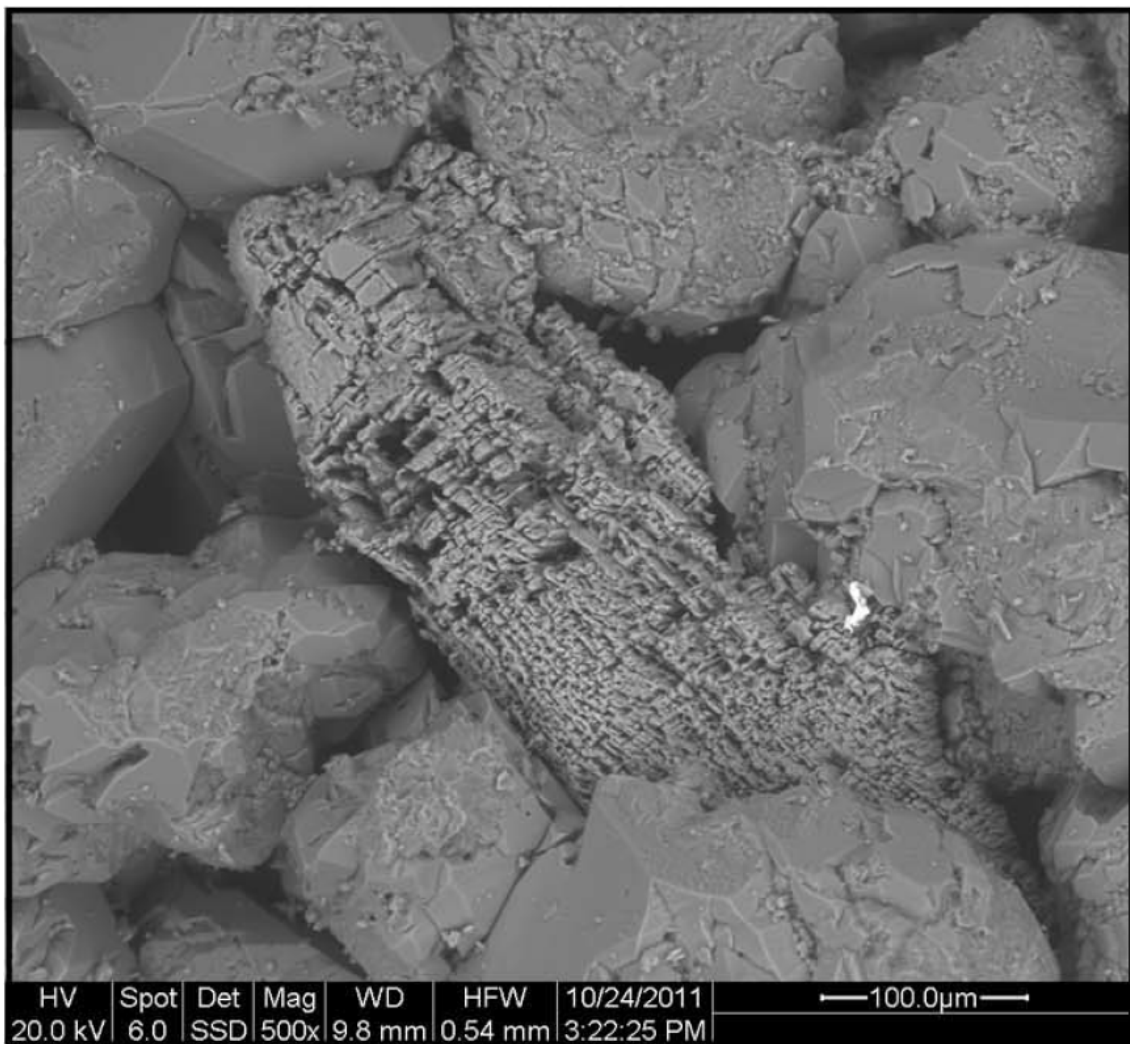


Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskop Bild des untersuchten Bentheimer (BE) Sandsteines. Abbildung nach Halisch (2013).

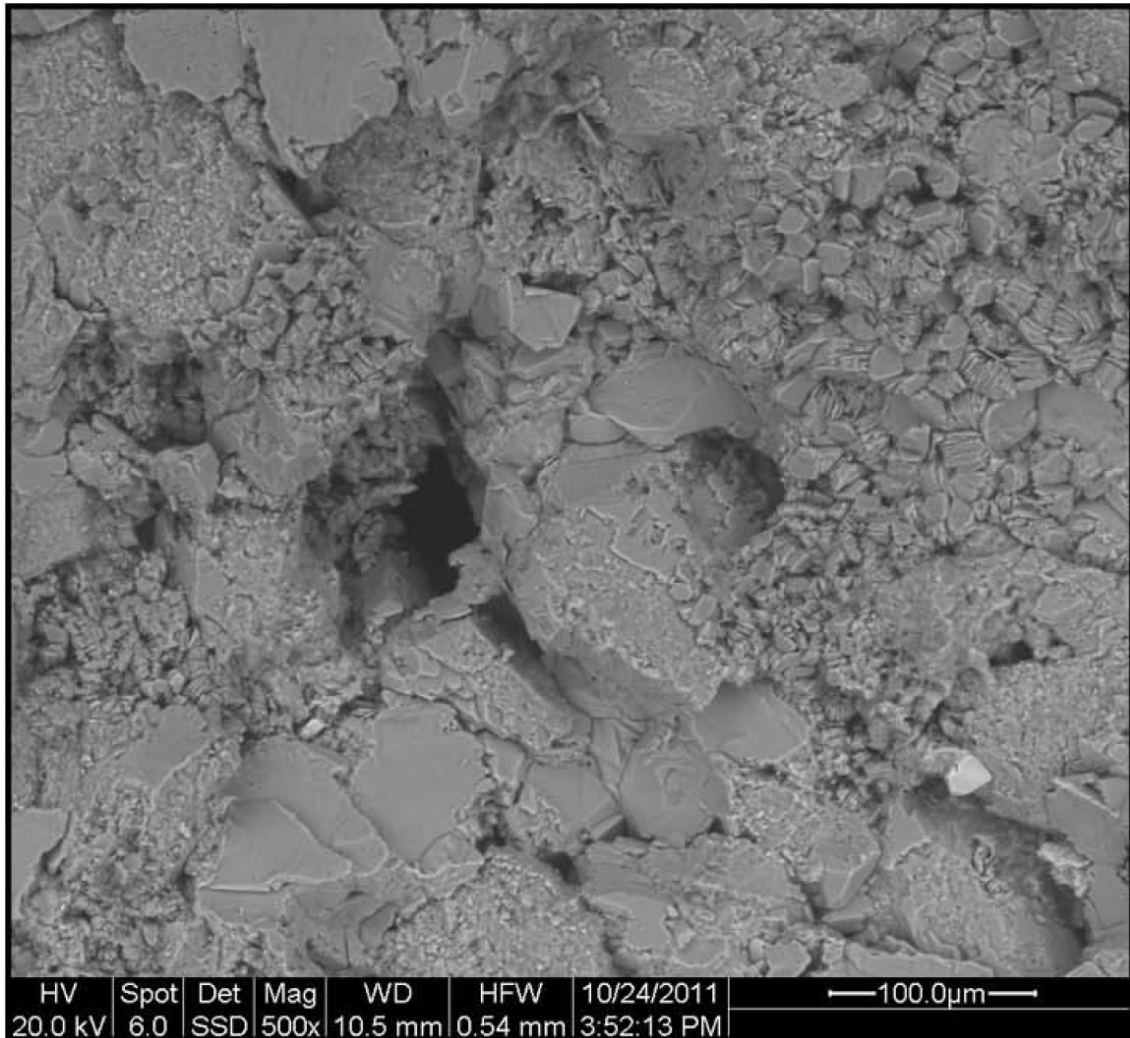


Abbildung 4.8: Rasterelektronenmikroskop Bild des untersuchten Obernkirchener (OK) Sandsteines. Abbildung nach Halisch (2013).

Eine übliche Methode die Porenradienverteilung solcher Strukturen zu quantifizieren, stellt die Quecksilberporosimetrie (MICP für „Mercury Injection Capillary Pressure“, z.B. Abell et al. (1999)) dar. Dabei wird unter Druck Quecksilber in das Material gepresst und das aufgenommene Volumen über dem Druck gemessen. Diese Methode liefert einen Rückschluss über den Anteil der Poren eines bestimmten Porenhalsradius am gesamten Porenvolumen, macht jedoch keine Aussagen über die Porenlängen. Die Auswertung der MICP-Daten zeigt für beide Sandsteine eine gut verbundene Porenstruktur (Halisch, 2013), jedoch in unterschiedlichen Porenradien-Bereichen (Abbildung 4.9). Ein in der doppelt-logarithmischen Darstellung über weite Strecken gerader Verlauf des kumulativen Porenvolumenanteils über dem Porenhalsradius beschreibt bei beiden Sandsteinen eine fraktale Porenstruktur, die in

der Literatur oft Verwendung findet (z.B. Zhang and Weller, 2014). Der Verlauf des relativen Porenvolumenanteils zeigt bei größeren Porenradien einen Anstieg, der in der Literatur als der dominante Porenradius bezeichnet wird.

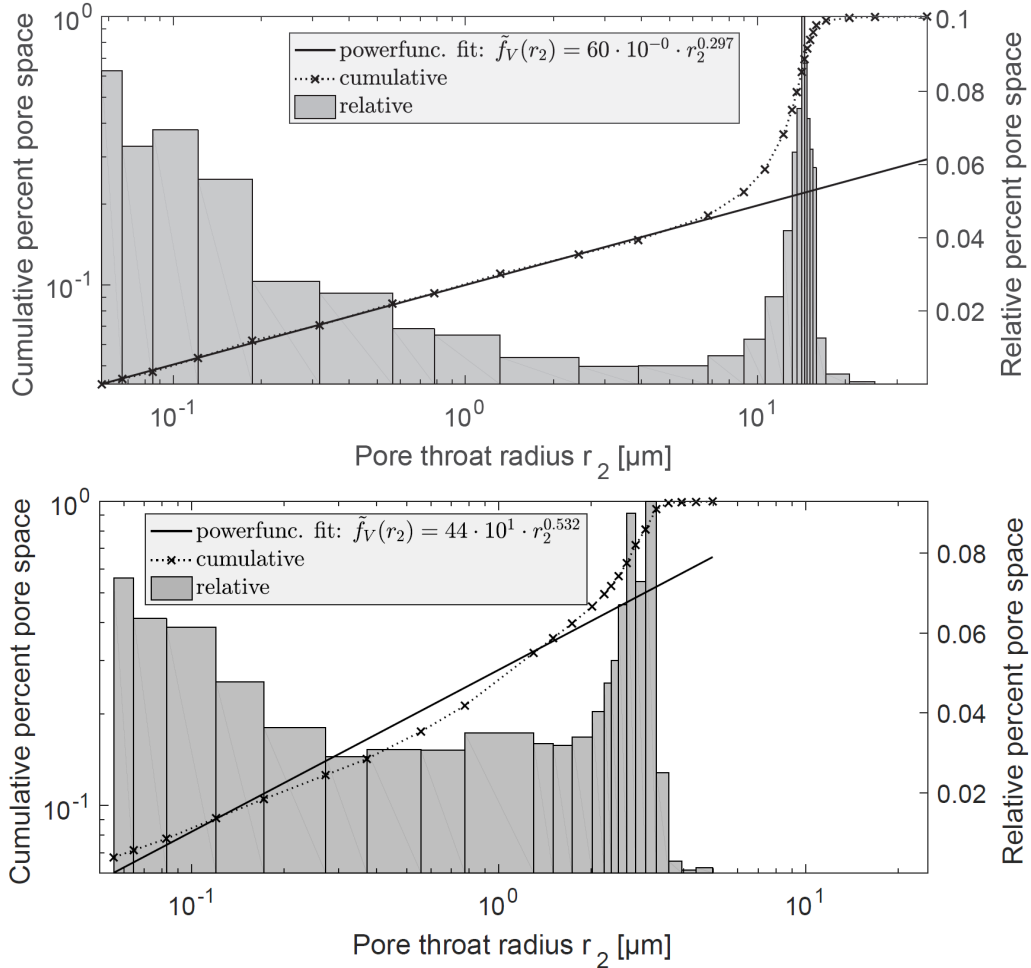


Abbildung 4.9: Porenradien-Verteilung anhand von MICP-Messungen der untersuchten Sandsteine BE (oben) und OK (unten). Messpunkte (x) des kumulativen Anteils am Gesamtporenvolumen, Anpassung eines Potenzgesetzes (durchgezogene Linie) an den linearen Abschnitt der Kurve und relativer Anteil am Gesamtporenvolumen (Balken). Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Eine weitere Methode, den Porenraum zu untersuchen ist die Mikro-Computertomographie (μ -CT). Hierbei wird der komplette Porenraum erfasst. Komplexe Computeralgorithmen unterteilen diesen in einzelne Poren, so dass sowohl die Porenradien als auch Längenverteilung berechnet werden können. Die Ergebnisse sind stark davon abhängig, wie der Auswertungsalgorithmus die Daten interpretiert. So wird üblicherweise eine Box um die ermittelte Pore gelegt und ihre kleinste Kantenlänge (bzw. die Mittelung über die beiden kleinsten Kanten) als Maß für den Durchmesser

4. Das Netzwerkmodell

und die längste als Maß für die Porenlänge verwendet. Im Vergleich zu MICP, deren Auflösung in den Sub-Mikrometer-Bereich reicht, ist die Auflösung der üblichen μ -CT Anwendungen auf einige Mikrometer begrenzt (Halisch, 2013). Aus der μ -CT Auswertung der untersuchten Sandsteine nach Halisch et al. (2016) lässt sich eine generelle Abhängigkeit des Aspektverhältnisses Q (=Porenlänge/Porendurchmesser) vom Porenradius (Abbildung 4.10) ableiten. Für kleine Porenradien nimmt Q zu und für große nähert es sich 1 an.

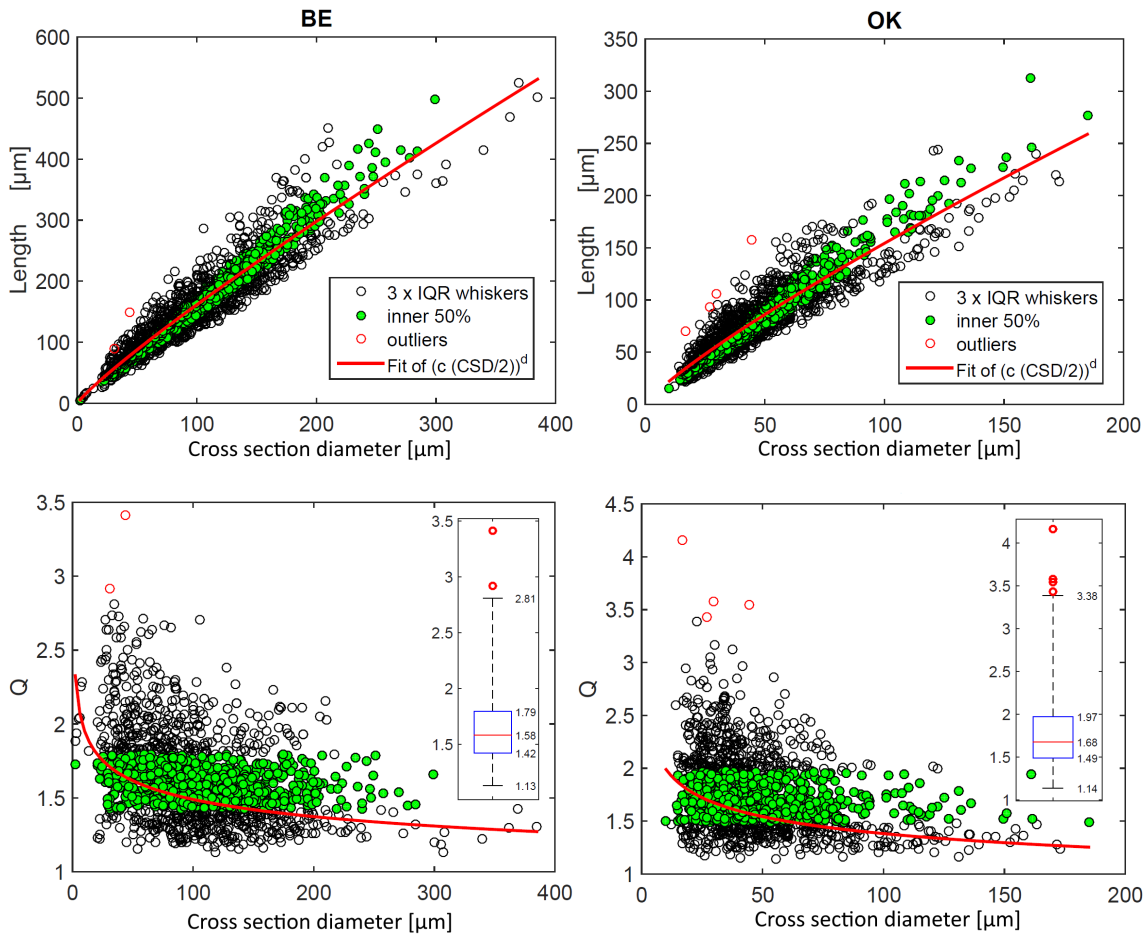


Abbildung 4.10: μ -CT Messung nach Halisch et al. (2016) für die untersuchten Sandsteine BE und OK. Porenlänge und Aspektverhältnis Q (=Porenlänge/Porendurchmesser) über dem Porendurchmesser. Die Anpassung einer Potenzfunktion (rote Linie) unter Ausschluss der Extrempunkte (rote Kreise) wird in Kapitel 4.4 diskutiert. Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Weitere Informationen und Details zu den beiden untersuchten Sandsteinen BE und OK können in den Arbeiten von Halisch (2013), Stadtler (1998) und Hafner (1987) eingesehen werden.

4.3. Porenverteilung anhand von fraktaler Dimension

Aus den in Kapitel 4.2 untersuchten Messdaten lassen sich einige Annahmen zur Reduzierung des geometrischen Parameterraums ableiten. Die im Folgenden vorgestellte Parametrisierung des Netzwerkes stellt eine der möglichen dar.

Die Interpretation der μ -CT Daten deutet eine nicht-lineare Radianabhängigkeit der Porenlänge an, die als

$$L_i = (c \cdot r_i)^d \quad (4.8)$$

angenommen wurde, mit r_i und L_i in [m]. Mit (4.8) lässt sich, analog zu Hördt et al. (2017), eine Formulierung des Aspektverhältnisses definieren:

$$q(r_i) = \frac{L_i}{2r_i} = \frac{c^d}{2} r_i^{(d-1)}. \quad (4.9)$$

Für $d = 1$ ist q konstant und wird durch c bestimmt, während $d \neq 1$ eine Radianabhängigkeit berücksichtigt. Das Volumen einer Pore lässt sich durch

$$V(r_i) = \pi r_i^2 L_i = \pi c^d r_i^{2+d}, \quad (4.10)$$

berechnen. Weder MICP noch μ -CT Messungen lassen einen Schluss über die Wahrscheinlichkeit von Kombinationen von verschiedenen Poren zu, wie es für das erweiterte 2-Zylinder-Modell benötigt wird. Für die Entwicklung des Netzwerkmodells wurde daher ein in der Literatur oft verwendeter (z.B. Niu and Reil, 2016) linearer Zusammenhang zwischen dem Porenbauch- (r_1) und Porenhalsradius (r_2) verwendet:

$$\frac{r_1}{r_2} = f_K, \quad (4.11)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor f_K und r_i in [m]. Die umgebenden Matrixmaterial-Zylinder mit dem Radius r_S wurden durch das Verhältnis

$$f_S = \frac{r_S}{r_1} > 1 \quad (4.12)$$

für das gesamte Netzwerk vereinheitlicht.

Der aus den MICP-Messungen folgende, in der doppeltlogarithmischen Darstellung über viele Radian-Größenordnungen linear verlaufende, kumulierte Volumenanteil am Gesamtporenvolumen (Abbildung 4.9), lässt sich durch das Potenzgesetz

$$\tilde{f}_V(r_2) = a r_2^p \quad (4.13)$$

4. Das Netzwerkmodell

anpassen, mit dem Exponenten p und dem Koeffizienten a . Der Exponenten p repräsentiert die Steigung der Geraden in der doppeltlogarithmischen Darstellung und lässt sich nach Zhang and Weller (2014) in eine fraktale Dimension D_F überführen:

$$D_F = 3 - p. \quad (4.14)$$

Um die kumulative Porenvolumenverteilung über dem Porenhalsradius (Abbildung 4.9) in das Modell zu integrieren, muss diese zunächst in eine relative Mengenanteilsverteilung umgerechnet werden, die beschreibt, wie oft Porenkombinationen mit einem bestimmten Porenhalsradius im Vergleich zu anderen im Netzwerk vorkommen sollen. Das Ableiten von \tilde{f}_V nach dem Radius ergibt zunächst die relative Porenvolumenverteilung

$$f_V(r_2) = \frac{\partial \tilde{f}_V(r_2)}{\partial r_2} = apr_2^{p-1}. \quad (4.15)$$

Im nächsten Schritt wird unter der Berücksichtigung der Porenvolumina (4.10) und der Definition der fraktalen Dimension (4.14) $f_V(r_2)$ in eine Mengenverteilung überführt:

$$f_A(r_2) = \frac{f_V(r_2)}{V(r_2)} = \frac{ap}{\pi c^d} r_2^{p-d-3} = \frac{ap}{\pi c^d} r_2^{(-D_F-d)}. \quad (4.16)$$

Zur Konstruktion des Netzwerkes werden v Porenhalsradien in dem Intervall $r_{2f} = (r_{2\min}, \dots, r_{2\max})$, mit $f = 1, \dots, v$, bestimmt. Durch die Verknüpfung von Porenhals und Porenbauchradien durch (4.11), entspricht v auch der Anzahl der unterschiedlichen Porenkombinationen im Netzwerk und sollte im optimalen Fall der Gesamtzahl der eingebauten Porenkombinationen m (4.2) im Netzwerk entsprechen. Mit (4.16) lässt sich für jedes r_{2f} eine dazugehörige, auf 1 normierte, Wahrscheinlichkeit

$$n_{Af} = \frac{f_A(r_{2f})}{\sum_{i=1}^v f_A(r_{2i})} = \frac{r_{2f}^{(-D_F-d)}}{\sum_{i=1}^v r_{2i}^{(-D_F-d)}} \quad (4.17)$$

berechnen, wobei sich der Vorfaktor $ap/\pi c^d$ aus (4.16) herauskürzt, und d sowie die fraktale Dimension D_F als einzige Parameter verbleiben. n_{Af} gibt die Wahrscheinlichkeit für eine Porenkombination f in das Netzwerk eingebaut zu werden an und entspricht bei einem unendlich großen Netzwerk gerade dem Anteil an der Gesamtmenge aller Porenkombinationen.

Der gesamte Parameterraum des Netzwerkmodells ergibt sich aus den geometrischen Parametern (Tabelle 4.2), welche aus den, im Kapitel 4.1 vorgestellten, globalen

4.3. Porenverteilung anhand von fraktaler Dimension

Netzwerkparametern l und D und den, in diesem Kapitel vorgestellten, reduzierten geometrischen Parametern bestehen sowie aus den, für das gesamte Netzwerk gleichen, elektrolytischen Parametern (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der geometrischen Parameter des Netzwerkmodells. Tabelle nach Stebner et al. (2017).

Symbol	Beschreibung	Gleichung
l, D	Kantenlänge und Dimension des Netzwerkes	(4.1)
c, d	Porenradiusabhängigkeit der Porenlängen	(4.8)
f_K	Radienverhältnis Porenbauch/-hals	(4.11)
f_S	Radienverhältnis Matrixzylinder/Porenbauch	(4.12)
D_F	Fraktale Dimension	(4.14)
$r_{2 \min}, r_{2 \max}$	Grenzen der Porenhalsradien	(4.17)
v	Anzahl der unterschiedlichen Porenkombinationen	(4.17)

4.3.1. Parameterstudie

Für den späteren Vergleich von Simulationsrechnungen mit realen Materialien (Kapitel 4.4) wurden aus den geometrischen Parametern des Netzwerkes (Tabelle 4.2) makroskopische petrophysikalische Parameter (Porosität und spezifische innere Oberfläche) abgeleitet, die einer Parameterstudie unterzogen worden sind.

Porosität:

Für eine einzelne Porenkombination des 2-Zylinder-Modells (Kapitel 3) kann die Porosität berechnet werden zu

$$\Phi_P = \frac{A_1 L_1 + A_2 L_2}{A_S L}. \quad (4.18)$$

Mit Hilfe der Netzwerkparameter d , f_K und f_S lässt sich (4.18) umschreiben zu

$$\Phi_P = \frac{f_K^{(2+d)} + 1}{f_K^2 f_S^2 (f_K^d + 1)}. \quad (4.19)$$

Die Porosität Φ des gesamten Netzwerkes wird über die einzelnen Porenporositäten gemittelt:

$$\Phi = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m \Phi_{P_k}. \quad (4.20)$$

4. Das Netzwerkmodell

Gleichung (4.19) zeigt, dass für ein festes Matrixzylinder-Porenbauch-Verhältnis f_S , die Porenporosität Φ_P weder von Porenradien noch von -längen abhängt und es folgt

$$\Phi = \Phi_P \quad (4.21)$$

Durch die Variation der restlichen Parameter d , f_K und f_S kann Φ das komplette Intervall zwischen 0 und 1 einnehmen (Abbildung 4.11). Mit zunehmendem d nähert sich Φ asymptotisch $1/f_S^2$ an, wobei die Konvergenzgeschwindigkeit von f_K gesteuert wird.

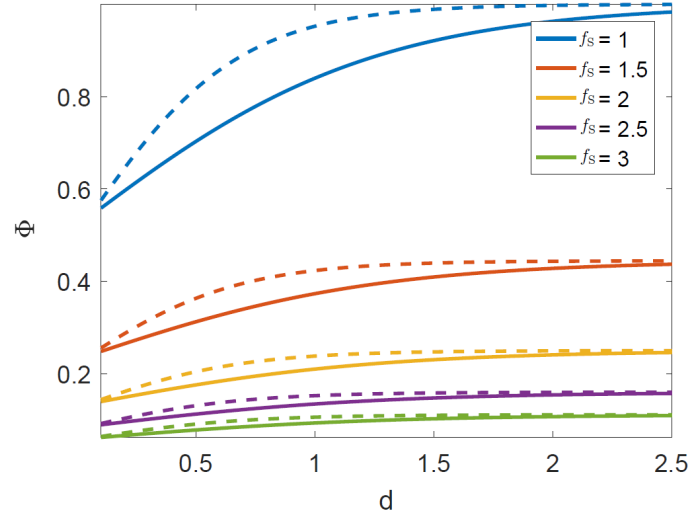


Abbildung 4.11: Variation der Porosität $\Phi = \Phi_P$ aus Gleichung (4.19), mit den Netzwerkparametern d und f_S . Für $f_K = 5$ (durchgezogene Linien) und $f_K = 20$ (gestrichelte Linien). Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Spezifische innere Oberfläche:

Die volumenbezogene spezifische innere Oberfläche einer einzelnen Porenkombination des 2-Zylinder-Modells (Kapitel 3) wird durch

$$S_{\text{por,P}} = \frac{2(r_1^2 + r_1 L_1 + r_2 L_2)}{r_1^2 L_1 + r_2^2 L_2} \quad (4.22)$$

berechnet. Mit Hilfe der Netzwerkparameter d , f_K und f_S lässt sich (4.22) umformulieren zu

$$S_{\text{por,P}} = \frac{2f_K^2 (cr_2)^{-d} + \frac{2}{r_2} (f_K^{(d+1)} + 1)}{f_K^{(d+2)} + 1}. \quad (4.23)$$

Die Berechnung der spezifischen Oberfläche S_{por} des gesamten Netzwerkes erfolgt,

4.3. Porenverteilung anhand von fraktaler Dimension

analog zur der von Φ , durch die Mittelung über die einzelnen $S_{\text{por,P}}$:

$$S_{\text{por}} = \frac{1}{m} \sum_{k=1}^m S_{\text{por,P}}, \quad (4.24)$$

was für große Porenetzwerke durch

$$S_{\text{por}} = \frac{\sum_{f=1}^v (S_{\text{por,P}}(r_{2f}) \cdot n_A(r_{2f}))}{\sum_{f=1}^v n_A(r_{2f})} \quad (4.25)$$

approximiert werden kann, mit n_A aus (4.17). Eine alternative Möglichkeit der Berechnung von S_{por} , über das Verhältnis der Gesamtfläche der Poren zu ihrem Gesamtvolumen, wird in Kapitel 5.1 vorgestellt.

Zum Verständnis des Verhaltens von S_{por} ist es ausreichend, das Verhalten von $S_{\text{por,P}}$ zu untersuchen. Gleichung (4.23) hängt nicht von f_S ab, jedoch von c , d und f_K (Abbildung 4.12). Eine spezifische Oberfläche ist als Quotient von Fläche und Volumen stets größenabhängig. Diese Größenabhängigkeit zeigt sich in (4.23) durch den Porenhalsradius r_2 . $S_{\text{por,P}}$ lässt sich in zwei Regime unterteilen. Im „kleines- c “-Regime zeigt $S_{\text{por,P}}$ eine Potenzfunktion-Abhängigkeit von c mit dem negativen Exponenten d . Im „großes- c “-Regime wird der erste Term im Zähler Null und $S_{\text{por,P}}$ nähert sich einem Wert an, der maßgeblich durch r_2 und zweitrangig durch f_K bestimmt wird. Die Regime werden durch einen Wert c getrennt, welcher durch d variiert wird.

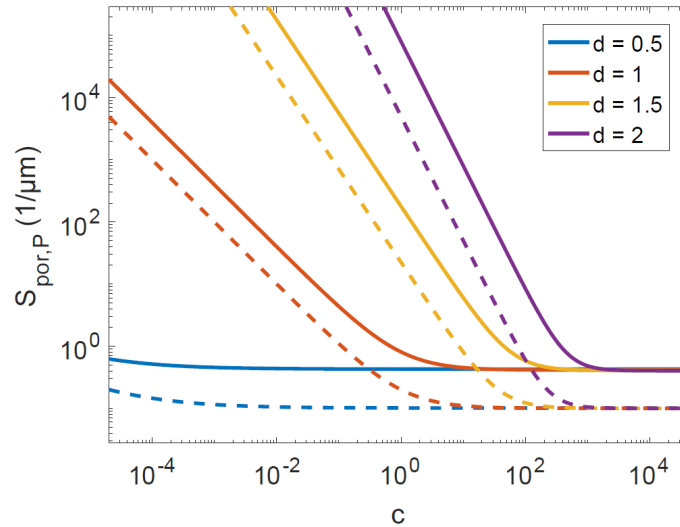


Abbildung 4.12: Variation der volumenbezogenen spezifischen inneren Oberfläche $S_{\text{por,P}}$ einer Porenkombination aus Gleichung (4.23) mit c und d . Für $f_K = 5$ (durchgezogene Linien) und $f_K = 20$ (gestrichelte Linien), für $r_2 = 1 \mu\text{m}$. Abbildung nach Stebner et al. (2017).

4. Das Netzwerkmodell

Für den späteren Vergleich mit Labormessungen (Kapitel 4.4) ist das Verhalten der spezifischen inneren Oberfläche S_{por} des gesamten Netzwerkes wichtig. Literaturwerte von S_{por} bewegen sich für Messungen an Sandgesteinen in einem ungefähren Bereich zwischen 1 und 50 $1/\mu\text{m}$ (z.B. Weller et al., 2011). Abbildung 4.12 zeigt, dass viel größere Werte für einzelne Porenkombinationen entstehen können, die, wenn sie im Netzwerk überwiegen, einen großen Einfluss auf S_{por} haben können.

Das Verhalten von S_{por} wird durch das Verhalten der Mengenverteilung f_A (4.16) veranschaulicht, welche stark vom Parameter d abhängt. Ein großes d führt dazu, dass größere Porenradien immer größere Volumina (4.10) generieren und ihr Mengenanteil abnimmt. In der doppelt-logarithmischen Darstellung äußert sich das durch eine stärkere Neigung der Geraden der Mengenverteilung f_A (Abbildung 4.13). Als Folge dessen sind mehr kleinere Radien im Netzwerk vertreten und S_{por} nimmt zu. Die gleiche Auswirkung hat, durch seine zu d gleichwertige Stellung im Exponenten von f_A , auch die fraktale Dimension D_F , welche jedoch in den meisten Fällen einen durch Labormessungen vorgegebenen Parameter darstellt und bei den Berechnungen nicht variiert wird.

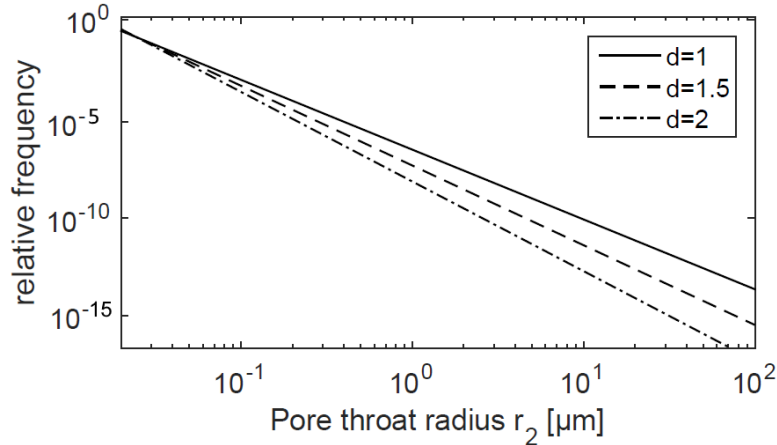


Abbildung 4.13: Variation der Mengenfunktion f_A über r_2 für unterschiedliche d . Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Der Einfluss der Porenradienintervall-Parameter $r_{2 \text{ min}}$, $r_{2 \text{ max}}$ und v auf S_{por} äußert sich unterschiedlich stark. Durch den fraktalen Verlauf von f_A (siehe Abbildung 4.13) ist der kleinste Porenhalsradius $r_{2 \text{ min}}$ der Radius mit dem größten Mengenanteil. Durch den steilen Abfall von $r_{2 \text{ min}}$ bestimmt dieser ausschlaggebend S_{por} , während $r_{2 \text{ max}}$ den geringsten Mengenanteil aufweist und daher am wenigsten in

S_{por} eingeht. Der Parameter v bestimmt die Vielfalt der unterschiedlich möglichen Porenkombinationen im Netzwerk und hat deshalb nur einen Einfluss auf die Varianz von S_{por} .

Aspektverhältnisse:

Ein weiterer quasi-makroskopischer Faktor ist das Aspektverhältnis q von Porenlänge zum Porendurchmesser, wie in (4.9) formuliert. q hängt von c , d und r ab (Abbildung 4.14). Der Exponent d bestimmt, wie stark die Porenlänge vom Porenradius abhängt und der Vorfaktor c in welchem Verhältnis. Für $d < 1$ werden kleinen Porenradien größere q zugewiesen als größeren Porenradien und für $d > 1$ umgekehrt. Die Abhängigkeit von q vom Radius nimmt mit $d \rightarrow 1$ ab und verschwindet für $d = 1$ vollständig, so dass q nur noch von c abhängt. Mit größer werdendem d steigt die Abhängigkeit von c .

4. Das Netzwerkmodell

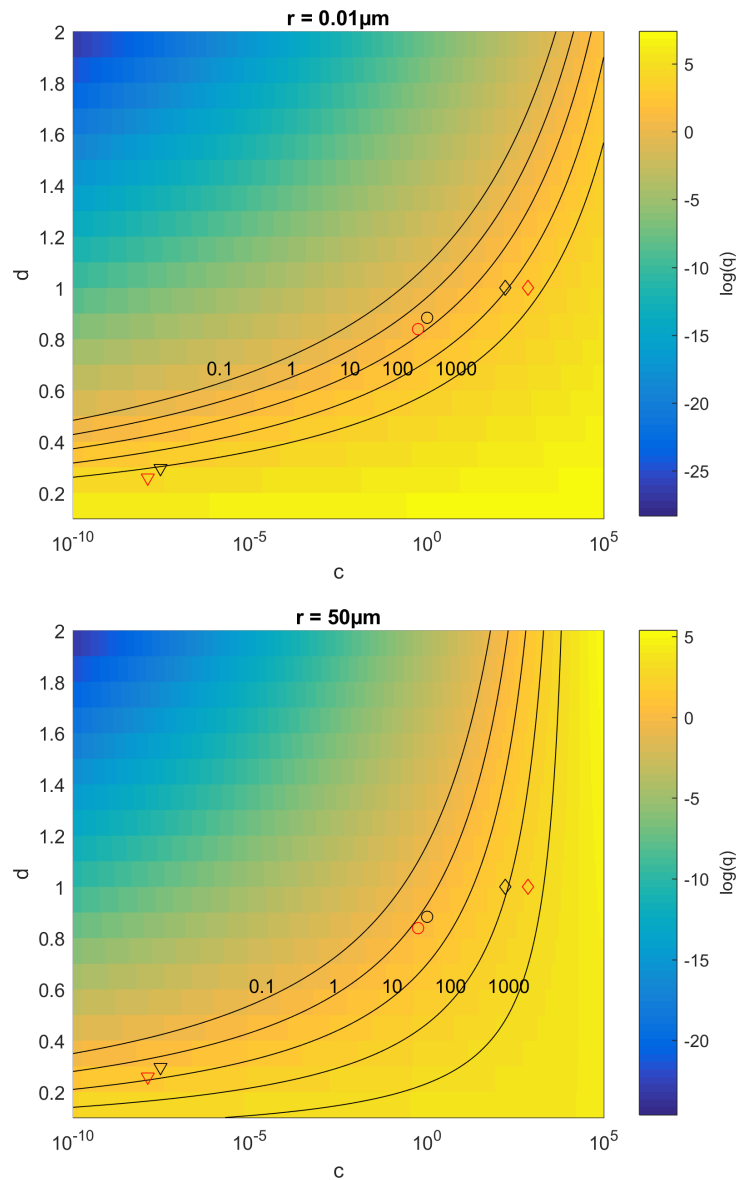


Abbildung 4.14: Aspektverhältnis q über c und d für $r = 0.01 \mu\text{m}$ (oben) und $r = 50 \mu\text{m}$ (unten). Die logarithmischen Äquidistanz-Linien sind für den Bereich $10^{-1} - 10^3$ eingezeichnet. Die hervorgehobenen Punkte werden in Kapitel 4.4 diskutiert. Abbildung nach Stebner et al. (2017).

4.4. Simulation realer Materialien

Um das in Kapitel 4.3 formulierte Netzwerkmodell mit den in Kapitel 4.2 vorgestellten Sandsteinen zu vergleichen, wurden als Vergleichskriterium 5 makroskopische

Parameter festgelegt:

- Porosität Φ
- Volumenbezogene spezifische innere Oberfläche S_{por}
- Maximale Phasenverschiebung φ_{max}
- Relaxationszeit τ_c
- Gleichstromwiderstand ρ_{DC}

Die geoelektrischen Parameter φ_{max} , τ_c und ρ_{DC} wurden aus den gemessenen bzw. simulierten SIP Spektren abgeleitet:

$$\varphi_{\text{max}} = |\varphi(f_c)|, \quad (4.26)$$

$$\tau_c = 1/(2\pi f_c), \quad (4.27)$$

mit $f_c = \omega/2\pi$, der Frequenz der maximalen Phasenverschiebung und

$$\rho_{\text{DC}} \approx \rho(0.01 \text{ Hz}), \quad (4.28)$$

als Näherung des Gleichstromwiderstandes.

Die Messungen von Φ , S_{por} und den SIP-Spektren an den untersuchten Sandsteinen BE und OK wurden von Matthias Halisch am Leibniz-Institut für Angewandte Geophysik in Hannover durchgeführt und sind in Stebner et al. (2017) veröffentlicht. Die gemessenen SIP Spektren sind in den Abbildungen 4.15 und 4.16 als spezifischer Widerstand ρ , Phasenverschiebung φ und imaginärer Teil der Leitfähigkeit σ'' zu sehen. Obwohl φ_{max} und σ'' äquivalent sind, wenn gemeinsam mit ρ betrachtet, haben beide Darstellungsformen eine Berechtigung. Während die Phasenverschiebung φ_{max} direkt gemessen wird, wird die Größe $\sigma''(1 \text{ Hz})$ oft in der Literatur für die Untersuchungen über den Zusammenhang zu petrophysikalischen Parametern verwendet (z.B. Weller et al., 2015). Für die Bestimmung von φ_{max} wurde für beide Sandsteine der Peak des Phasenspektrums genommen, der unterhalb von 1 Hz liegt. Der Anstieg der Phase zu höheren Frequenzen wird nicht durch das 2-Zylinder-Modell erklärt, und wird in dieser Arbeit nicht betrachtet. Grundsätzlich jedoch, kann dieses Verhalten vermutlich durch die Berücksichtigung der Maxwell-Wagner-Polarisation erklärt werden (Leroy et al., 2008). Tabelle 4.3 zeigt die gemessenen Werte der 5 makroskopischen Parameter beider untersuchten Sandsteine BE und OK.

4. Das Netzwerkmodell

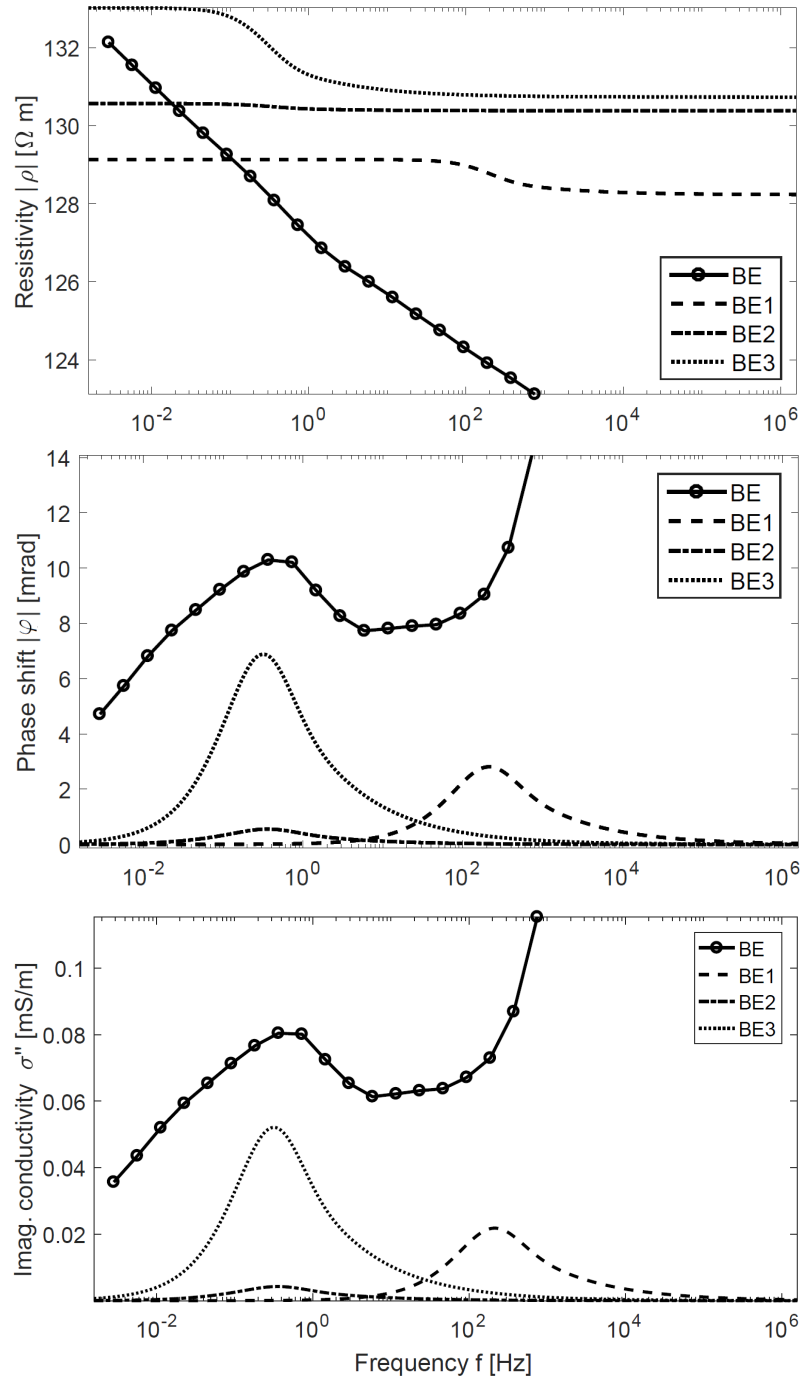


Abbildung 4.15: SIP-Spektren als spezifischer Widerstand ρ (oben), Phasenverschiebung φ (mittig) und imaginärer Teil der Leitfähigkeit σ'' (unten) über der Frequenz $f = \omega/2\pi$. *Durchgezogene Linien mit Kreisen:* Gemessenes SIP-Spektrum des Sandsteins BE. *Gestrichelte Linien:* Simuliertes SIP-Spektrum für die Parameter in Tabelle 4.3, BE1. *Gepunktet-gestrichelte Linien:* BE2. *Gepunktete Linien:* BE3. Abbildung nach Stebner et al. (2017).

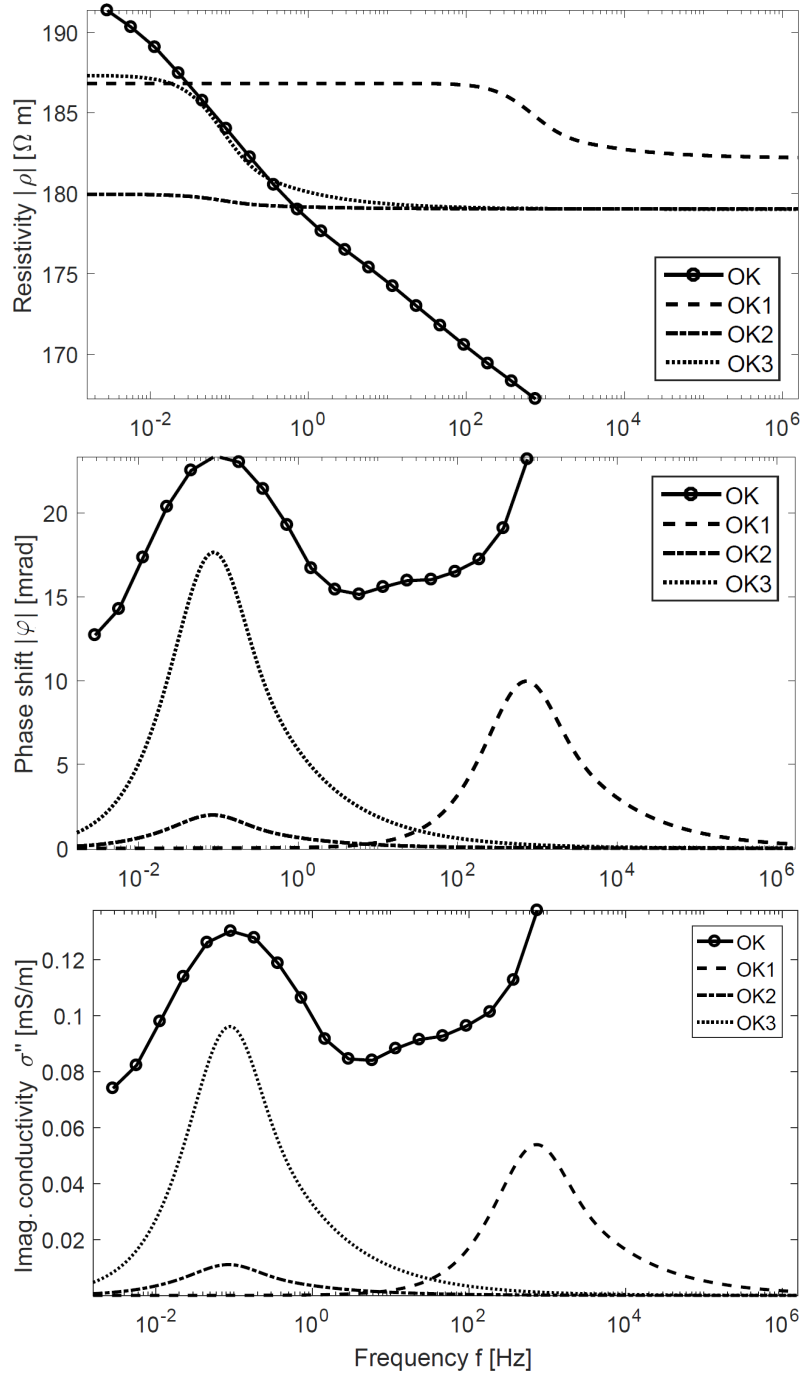


Abbildung 4.16: SIP-Spektren als spezifischer Widerstand ρ (oben), Phasenverschiebung φ (mittig) und imaginärer Teil der Leitfähigkeit σ'' (unten) über der Frequenz $f = \omega/2\pi$. *Durchgezogene Linien mit Kreisen*: Gemessenes SIP-Spektrum des Sandsteins OK. *Gestrichelte Linien*: Simuliertes SIP-Spektrum für die Parameter in Tabelle 4.3, OK1. *Gepunktet-gestrichelte Linien*: OK2. *Gepunktete Linien*: OK3. Abbildung nach Stebner et al. (2017).

4. Das Netzwerkmodell

Tabelle 4.3: Gemessene und simulierte charakteristische Parameter der untersuchten Sandsteine. *Spalte BE und OK*: Petrophysikalische Messdaten und aus SIP Messungen abgeleitete Parameter. *Spalten BE1-BE3 und OK1-OK3*: Simulierte Netzwerke mit verwendeten Parametern (unten) und berechneten SIP und Petrophysik-Parametern (oben und mittig). Alle Simulationen wurden mit $v = 1000$, $l = 8$ und $D = 3$ durchgeführt. Bei BE1 und OK1 wurden c und d an die μ -CT Daten angepasst. Bei BE2 und OK2 wurden extremere Aspektverhältnisse Q zugelassen. BE3 und OK3 wurden für festes $d = 1$ simuliert. Tabelle nach Stebner et al. (2017).

Parameter	BE	BE1	BE2	BE3	OK	OK1	OK2	OK3
φ_{\max} [mrad]	10.290	2.809	0.555	6.881	23.400	9.960	1.976	17.648
τ_c [s]	0.43	0.748e-3	0.445	0.504	1.738	0.22e-3	1.863	1.824
ρ_{DC} [Ω m]	130.960	129.131	130.567	133.016	189.070	186.828	179.910	187.127
Φ [%]	21.42	21.420	21.420	21.420	16.34	16.340	16.340	16.340
S_{por} [$1/\mu\text{m}$]	3.360	3.388	3.347	3.350	7.800	7.844	7.687	7.813
Q_{\min}		1.181	0.747	83.500		1.340	6.429	366.500
Q_{mean}		3.205	202.959	83.500		4.709	1114.364	366.500
Q_{\max}		3.870	418.631	83.500		6.171	2446.835	366.500
c		1.012	3.0e-08	167		0.568	1.3e-08	733
d		0.883	0.296	1.000		0.838	0.260	1.000
D_F		2.704	2.704	2.704		2.468	2.468	2.468
f_K		19	10	29		24	11	55
f_S		2.085	1.766	2.124		2.392	2.000	2.452
$r_{2 \min}$ [μm]		0.029	0.047	0.016		0.009	0.018	0.004
$r_{2 \max}$ [μm]		38.020	38.020	38.020		4.969	4.969	4.969

Es wurde untersucht, ob eine gleichzeitige Anpassung der 5 makroskopischen Parameter an die gemessenen Werte möglich ist. Eine vollständige Inversion des Modells ist aufgrund vom Zufallscharakter des Aufbaus des Netzwerkes nicht möglich. Es wurde eine quasi-Inversion durchgeführt, bei der bestimmte Parameter angepasst werden konnten (z.B. c und d) während andere (z.B. f_K) über ein gewähltes Intervall variiert wurden, um das optimale Ergebnis zu bestimmen. Um die Varianz der makroskopischen Parameter zu minimieren, wurden große Netzwerke mit $l = 8$, $D = 3$ ($m = 1472$) und $v = 1000$ simuliert. Die Wahl der Dimension $D = 3$ spiegelt die dreidimensionale Struktur von porösen Materialien wieder. Die restlichen Parameter wurden sukzessive aus den gemessenen Daten hergeleitet oder anhand von Literaturwerten abgeschätzt.

Es wurden 3 Fälle betrachtet, bei denen die μ -CT Daten (Abbildung 4.10) und die daraus ergebenden Aspektverhältnisse unterschiedlich stark berücksichtigt wurden:

Fall 1: Aspektverhältnisse anhand von μ -CT Daten:

Die Anpassung von (4.8) an die μ -CT Daten (Abbildung 4.10) liefert $c = 1.01233$, $d = 0.88265$ (BE) und $c = 0.56827$, $d = 0.83839$ (OK). Diese Punkte sind in Abbildung 4.14 als schwarze (BE) und rote (OK) Kreise hervorgehoben. Bei der Anpassung wurden die Ausreißer nicht berücksichtigt, die außerhalb des dreifachen Interquartilsabstandes des Boxplots liegen.

Die fraktale Dimension D_F wurde durch eine Anpassung von (4.13) an die MICP-Daten (Abbildung 4.9) in dem Intervall $0.1 - 6 \mu\text{m}$ (BE) und $0.1 - 1 \mu\text{m}$ (OK) ermittelt zu $D_F = 2.704$ (BE) und $D_F = 2.468$ (OK). Diese Werte liegen in einem typischen Bereich, der in der Literatur für Sandsteine gefunden werden kann (z.B. Weller et al., 2016).

Das Treffen einer Annahme des Verhältnisses f_K von Porenbauch zu -hals, anhand von MICP und den μ -CT Daten, erweist sich als schwierig, da sich kein durchschnittliches Verhältnis zwischen den einzelnen Poren ableiten lässt. Die in der Literatur angegebenen Werte basieren meist auf dem Vergleich von dominanten Porenhalsradien aus MICP-Messungen mit Porenbauchradien, abgeleitet aus Kernspinresonanz- oder μ -CT Messungen, und werden in dem Intervall zwischen 1 und 20 angegeben (z.B. Niu and Revil, 2016). Da f_K einen großen Einfluss auf das SIP-Spektrum hat, wurden für die Untersuchung 30 unterschiedliche Werte in dem Bereich $f_K = 2 - 30$ betrachtet. Mit dem angepassten d und einem festen Wert für f_K sowie der vorgegebenen, gemessenen Porosität Φ , wurde Gleichung (4.19) gelöst, um f_S zu erhalten.

Der zweite vorgegebene Wert ist die gemessene spezifische Oberfläche S_{por} . Deren Abhängigkeit von den Netzwerkparametern, für ein unendlich großes Netzwerk, ist nach (4.25) gegeben durch

$$S_{\text{por}} = S_{\text{por}}(c, d, f_K, v, r_{2 \min}, r_{2 \max}, D_F). \quad (4.29)$$

Mit den bereits ermittelten Werten für c , d und D_F sowie einem festgelegten f_K und v , verbleiben zwei freie Parameter: $r_{2 \min}$ und $r_{2 \max}$. Die Parameterstudie (Kapitel 4.3.1) hat ergeben, dass $r_{2 \min}$ eine große Wirkung auf S_{por} hat und somit auf das SIP-Spektrum, während $r_{2 \max}$ vernachlässigbar ist. Aus diesem Grund wurde für $r_{2 \max}$ die maximal gemessenen Werte aus den MICP-Daten angenommen, $r_{2 \max} = 38.02 \mu\text{m}$ (BE) und $r_{2 \max} = 4.97 \mu\text{m}$ (OK). Der verbleibende freie Parameter $r_{2 \min}$ lässt sich, für einen gegebenen Wert f_K , durch die numerische Lösung von (4.25) berech-

4. Das Netzwerkmodell

nen.

Für die so an die makroskopischen petrophysikalischen Parameter Φ und S_{por} angepassten Netzwerkparameter wurden für $f_K = 2 - 30$ die SIP Spektren und deren abgeleiteten makroskopische geophysikalische Parameter φ_{max} , τ_c und ρ_{DC} sowie die angepassten Werte für $r_{2 \text{ min}}$ berechnet. Weiterhin wurden die im Netzwerk vorkommenden minimalen, maximalen und mittleren Aspektverhältnisse Q sowie die tatsächliche spezifische innere Oberfläche S_{por} des Netzwerkes berechnet.

Die Ergebnisse für $f_K = 2 - 30$ sind in den Abbildungen 4.17 (BE) und 4.18 (OK) dargestellt und im Folgenden diskutiert:

- S_{por} ist nicht von f_K abhängig, weil die restlichen Parameter so gewählt wurden, dass (4.25), welches für ein unendlich großes Netzwerk gültig ist, dem vorgegebenen gemessenen Wert entspricht. Aufgrund der endlichen Netzwerkgröße streut S_{por} um den vorgegebenen Wert.
- $r_{2 \text{ min}}$ hängt von f_K ab, weil es verwendet wird, um S_{por} für ein gegebenes f_K zu erfüllen. Die $r_{2 \text{ min}}$ Werte sind in Übereinstimmung damit, dass die Porenhalsradien generell für OK kleiner sind als für BE (Abbildung 4.9).
- Die Aspektverhältnisse sowie die minimalen, maximalen und mittleren Werte für Q folgen aus der Anpassung von c und d an die μ -CT Daten (Abbildung 4.10). Die Parameterstudie (Kapitel 4.3.1) zeigte für $d < 1$, dass kleinere Porenradien größere Aspektverhältnisse aufweisen. Durch die Überpräsenz der kleinen Radien ist auch der Durchschnitt Q_{mean} deutlich näher an Q_{max} als an Q_{min} . Die Werte von Q liegen für beide Sandsteine zwischen 1 und 10, wie es aus den μ -CT Daten hervorgeht. Sie sind in Abbildung 4.14 als schwarze (BE) und rote (OK) Kreise dargestellt.
- φ_{max} liegt in der selben Größenordnung wie die gemessenen Werte, ist jedoch etwas niedriger.
- Die Werte für τ_c wurden um 3 (BE) und 4 (OK) Größenordnungen verfehlt.
- ρ_{DC} zeigt eine lineare Abhängigkeit von f_K .

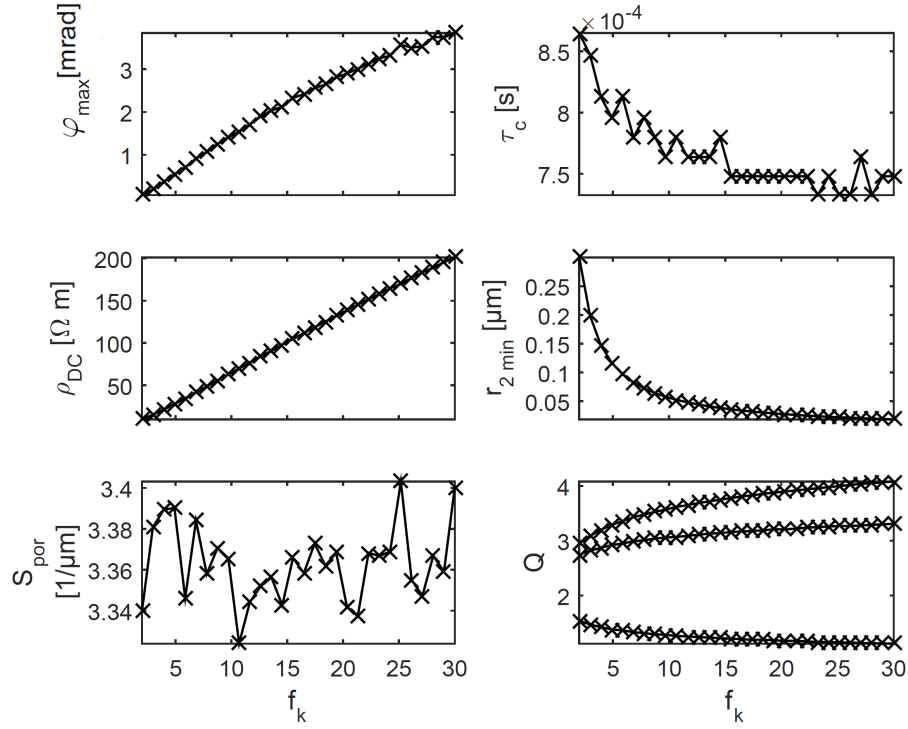


Abbildung 4.17: Simulation großer Netzwerke ($m = 1472$) für den Sandstein BE, mit den Netzwerkparametern aus Tabelle 4.3, Spalte BE1. Angepasst an die gemessene spezifische innere Oberfläche S_{por} und Porosität Φ aus Tabelle 4.3, Spalte BE. Berechnetes φ_{\max} , τ_c , ρ_{DC} , $r_{2\min}$ und S_{por} sowie die minimalen, maximalen und mittleren Aspektverhältnisse Q . Abbildung nach Stebner et al. (2017).

4. Das Netzwerkmodell

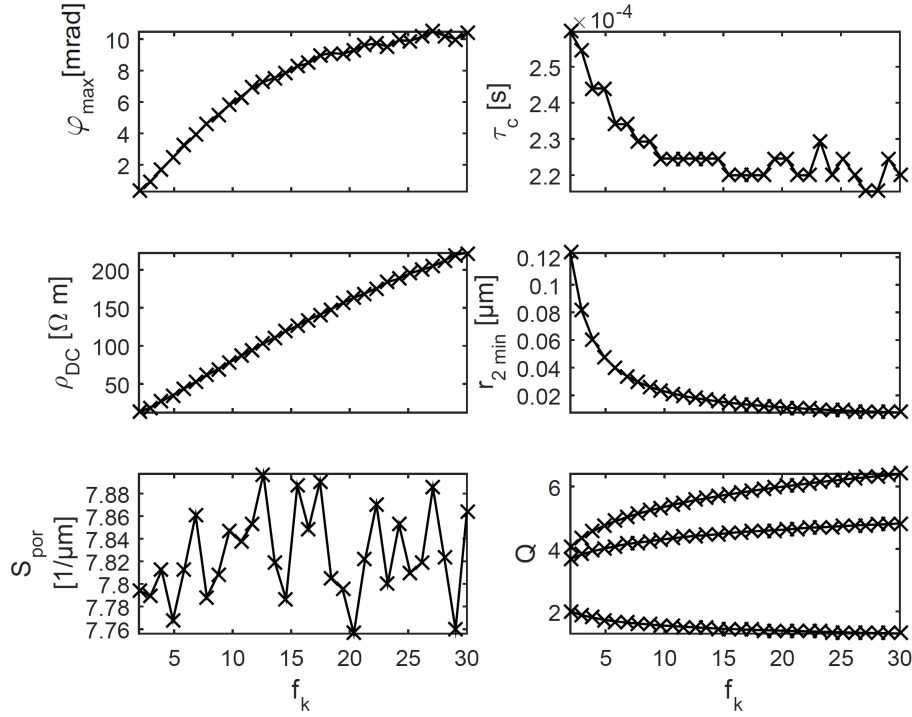


Abbildung 4.18: Simulation großer Netzwerke ($m = 1472$) für den Sandstein OK, mit den Netzwerkparametern aus Tabelle 4.3, Spalte OK1. Angepasst an die gemessene spezifische innere Oberfläche S_{por} und Porosität Φ aus Tabelle 4.3, Spalte OK. Berechnetes φ_{max} , τ_c , ρ_{DC} , $r_{2\text{ min}}$ und S_{por} sowie die minimalen, maximalen und mittleren Aspektverhältnisse Q . Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Abbildung 4.17 und 4.18 zeigen, dass f_K durch einen gewählten Wert von ρ_{DC} festgelegt werden kann. Um den gemessenen Wert für ρ_{DC} (Tabelle 4.3, Spalte BE bzw. OK) zu erfüllen wurde $f_K = 19$ (BE) und $f_K = 24$ (OK) gewählt. Diese Werte liegen in der Größenordnung, wie sie in der Literatur angegeben wird (z.B. Niu and Revil, 2016) und wie sie auch aus dem Vergleich der dominanten Porenradien aus der MICP-Messung (Abbildung 4.9) und gemessenen dominanten Porenradien aus Kernspinresonanzmessungen (Halisch, pers. Komm.) für die untersuchten Sandsteine hervorgehen würden. Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl $r_{2\text{ min}}$ als auch φ_{max} sich asymptotisch einem Wert annähern. Die stimmt mit Hördt et al. (2017) überein, wonach sich φ_{max} für das 2-Zylinder-Modell in Abhängigkeit eines Effizienz-Parameters α angeben lässt, der seinerseits von $r_{2\text{ min}}$ abhängt. Für die ermittelten Werte $f_K = 19$ (BE) und $f_K = 24$ (OK) ist die maximal erreichbare Phasenverschiebung φ_{max} für diesen Fall hinreichend genau erreicht.

Mit den festen Werten $f_K = 19$ (BE) und $f_K = 24$ (OK) ist die Festlegung der Netzwerkparameter (Tabelle 4.2) der Simulation für den Fall 1 komplett. Die verwendeten Parameterwerte sowie die abgeleiteten SIP Parameter aus den SIP Simulationen

sind für beide Sandsteine in Tabelle 4.3, unter BE1 und OK1 aufgelistet. Die resultierenden SIP Spektren sind in Abbildung 4.15 (BE1) und 4.16 (OK1) (gestrichelte Linien) zu sehen.

Der Vergleich der gemessenen und der simulierten SIP Spektren (Abbildung 4.15 (BE) und 4.16 (OK), durchgezogene und gestrichelte Linien) zeigt für beide Sandsteine, dass der Gleichstromwiderstand, wie es durch die Auswahl von f_K zu erwarten ist, gut getroffen werden konnte. Die Phasenverschiebung liegt für simulierte und gemessene Daten in der gleichen Größenordnung zwischen 1 und 20 mrad. Die Magnitude der simulierten Daten ist für BE größer als für OK, was ebenso für die imaginäre Leitfähigkeit gilt und in Übereinstimmung mit den gemessenen Daten liegt. Der Vergleich der Relaxationszeiten zeigt, dass die simulierten Daten in einer falschen Größenordnung liegen (≈ 0.0001 s), im Vergleich zu den gemessenen (≈ 1 s). Die Relaxationszeiten werden nach (3.6) hauptsächlich durch die Längen bestimmt, die nach (4.8) aus den Radien berechnet und durch c und d vorgegeben werden, welche ihrerseits durch die μ -CT Daten festgelegt wurden.

Fall 2: Große Variabilität der Aspektverhältnisse:

Die Untersuchung des Falles 1 ergab, dass durch die Festlegung von c und d anhand von Aspektverhältnissen aus den μ -CT Daten, die Relaxationszeit bei beiden Sandsteinen schlecht angepasst werden konnte. Die μ -CT Daten sind technisch bedingt auf eine Auflösung von ≈ 1 μ m limitiert. Aussagen über die Aspektverhältnisse kleinerer Porenradien lassen sich nur über die Extrapolation der Messdaten machen, die im Fall 1 durch die Anpassung von c und d an die Messdaten und durch die Berechnung nach (4.8) bzw. (4.9) erfolgte. Ausreißer (Abbildung 4.10, rot), die allesamt im Bereich der kleinen Porenradien liegen, deuten jedoch an, dass auch weitaus größere Aspektverhältnisse für Porenradien < 1 μ m, wie sie in den Simulationen verwendet werden ($r_{2\min} \approx 10$ nm), möglich sind. Für Fall 2 wurden deshalb größere Aspektverhältnisse, als aus den μ -CT Daten hervorgeht, zugelassen. In diesem Fall wurden die μ -CT Daten nur als Randbedingung verwendet, wonach kleine Porenradien größere Aspektverhältnisse haben sollen als große ($d < 1$).

Mit (4.9) lässt sich ein Gleichungssystem für die Aspektverhältnisse Q_{\min} und Q_{\max} konstruieren:

$$Q_{\max} = q(c, d, r_{2\min}) \quad (4.30)$$

$$Q_{\min} = q(c, d, r_{2\max}) \quad (4.31)$$

4. Das Netzwerkmodell

Für die Werte $r_{2 \min}$ und $r_{2 \max}$ wurden als Näherungswerte die Ergebnisse aus Fall 1 (Tabelle 4.3, Spalte BE1) verwendet. Für gegebene Werte Q_{\min} und Q_{\max} lassen sich Werte c und d finden, die das Gleichungssystem (4.31) erfüllen. Für Q_{\max} wurden 40 Werte in einem Wertebereich zwischen 10 und 10000 untersucht und für Q_{\min} 30 Werte zwischen 1 und 10. Für jedes Wertepaar wurde jeweils ein c und d berechnet, und mit den μ -CT Daten verglichen. Die kleinste Abweichung, gemittelt über alle Q_{\max} Werte, ergab $Q_{\min} = 0.747$ (BE) und $Q_{\min} = 6.429$ (OK). Für diese Werte sind die Berechnungen für τ_c , c und d in Abbildung 4.19 dargestellt. Die Werte für D_F , f_K und f_S wurden hierfür aus Fall 1 übernommen.

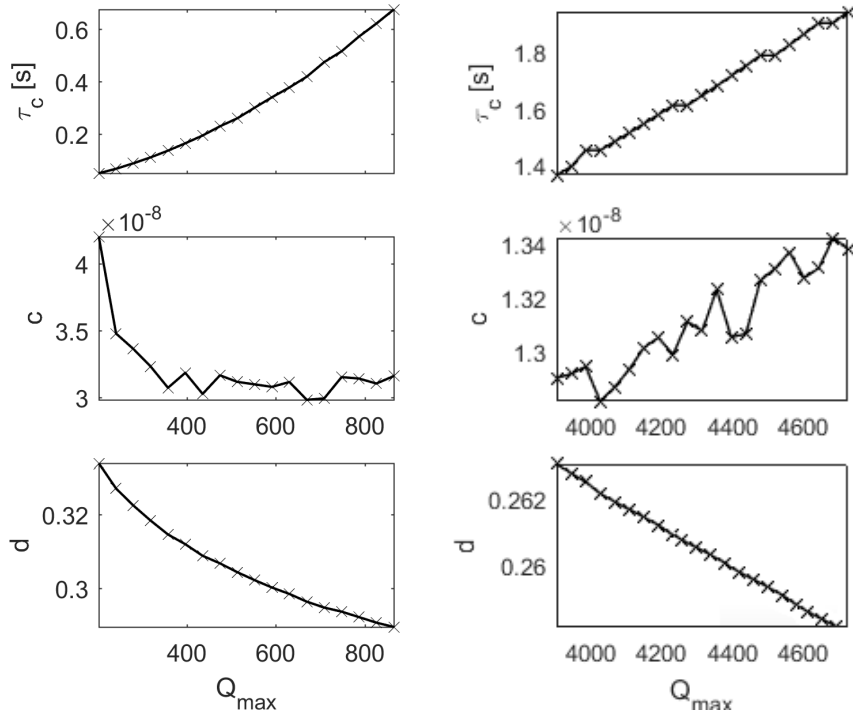


Abbildung 4.19: Berechnungen von τ_c (oben) mit den dazugehörigen c und d Wertepaaren (mitte und unten), für die Sandsteine BE (links) und OK (rechts). Simuliert mit großen Netzwerken ($m = 1472$), mit $Q_{\min} = 0.747$ (BE) und $Q_{\min} = 6.429$ (OK) sowie Netzwerkparametern aus Tabelle 4.3, Spalte BE2 bzw. OK2. Dargestellt für Q_{\max} zwischen 200 und 900 (BE) und zwischen 3900 und 4800 (OK), um die interessierenden τ_c Bereiche abzubilden.

Die Parameter c und d sind für Berechnung der Relaxationszeit τ_c ausschlaggebend. Aus diesem Grund wurde, analog zu der Bestimmung des optimalen f_K in Fall 1, ein optimales Q_{\max} aus den Ergebnissen bestimmt, welches das gemessene τ_c erfüllt, und für das das Wertepaar $c = 3 \cdot 10^{-8}$, $d = 0.296$ (BE) bzw. $c = 1.3 \cdot 10^{-8}$, $d = 0.260$ (OK) folgt. Anschließend wurde mit diesen neuen Werten für c und d die restlichen Parameter analog zu der Vorgehensweise in Fall 1 neu bestimmt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.3, Spalte BE2 bzw. OK2 dargestellt und die korrespondierenden SIP Spektren in Abbildung 4.15 (BE2) und Abbildung 4.16 (OK2) als gepunktet-gestrichelte Linien dargestellt. Wie aus der Anpassung von Q_{\max} zu erwarten ist, ist τ_c für beide Sandsteine gut getroffen. In diesem Fall sind jedoch die Werte für φ_{\max} um einen Faktor von $\approx 3 - 9$ zu klein. Die Aspektverhältnisse Q liegen bei ungefähr $1 - 1000$ (BE) und $1 - 3000$ (OK) und sind in Abbildung 4.14 als schwarze (BE) bzw. rote (OK) Dreiecke dargestellt. Die Werte von Q_{\max} unterscheiden sich zu den ursprünglich angepasstem Q_{\max} , weil durch die Neuberechnung der Parameter auch die Werte von $r_{2 \min}$ andere sind, als die ursprünglich näherungsweise angenommenen.

Fall 3: Konstante Aspektverhältnisse:

Der letzte untersuchte Fall unterscheidet sich in dem Hinblick von den ersten beiden insofern, als dass hier keine Randbedingungen aus den μ -CT Daten abgeleitet wurden. Es wurde stattdessen angenommen, dass die Aspektverhältnisse für alle Poren radienunabhängig sind, so dass nach (4.9) folgt $d = 1$. Die in Fall 2 beschriebene Vorgehensweise zur Bestimmung des optimalen Q anhand des vorgegebenen gemessenen τ_c wurde ebenso hier angewandt, jedoch mit dem Unterschied, dass auch das d vorgegeben ist. Das optimale Aspektverhältnis wurde zu $Q = 83.5$ (BE) und $Q = 366.5$ (OK) bestimmt, und ist in Abbildung 4.14 als schwarze (BE) und rote (OK) Diamanten eingezeichnet. Analog zu Fall 1 und 2 wurden anschließend die restlichen Parameter bestimmt und die Simulationen durchgeführt. Die verwendeten und berechneten Parameter sind in Tabelle 4.3, Spalte BE3 bzw. OK3 dargestellt sowie die korrespondierenden SIP Spektren als gepunktete Linien in Abbildung 4.15 (BE3) und Abbildung 4.16 (OK3). Die Ergebnisse zeigen, dass in diesem Fall φ_{\max} , τ_c und ρ_{DC} für beide Sandsteine in der selben Größenordnung wie die gemessenen Werte liegen und die gemessenen SIP Spektren qualitativ gut beschreiben.

4.4.1. Diskussion der Ergebnisse

Für die in Tabelle 4.2 aufgeführten Netzwerkparameter wurden Werte gewählt, so dass die petrophysikalischen und geoelektrischen Parameter idealerweise denen der vermessenen Sandsteine entsprechen. Dabei wurde die fraktale Dimension D_F und die maximale Porenhalsgröße $r_{2 \max}$ direkt aus den MICP-Messungen entnommen, während das Verhältnis der Radien der Matrixzylinder zu den Porenbäuchen f_S sowie der minimale Porenhalsradius $r_{2 \min}$ durch die Porosität und S_{por} bestimmt

4. Das Netzwerkmodell

wurden. Die Parameter c und d , die das Aspektverhältnis der Poren steuern sowie das Verhältnis von Porenbauch und -hals f_K , können entweder als freie Parameter betrachtet werden oder durch μ -CT Daten und Literaturwerte eingeschränkt werden. Die restlichen Parameter wurden im Hinblick auf hinreichend große Netzwerke gewählt, um ein optimales Verhältnis zwischen Berechnungszeit und statistische Streuung der Ergebnisse zu erhalten.

Parameterabhängigkeiten:

Obwohl die Interaktion zwischen den Parametern und deren Auswirkung auf die makroskopischen Parameter komplex ist, sind zwei dominante Beziehungen ersichtlich: Die erste ist, dass die maximale Phasenverschiebung φ_{\max} von f_K bestimmt wird, wie es auch Hördt et al. (2017) schlussfolgerten. Auf der Grundlage eines vereinfachten Membran-Polarisationsmodells haben sie Gleichungen für die Polarisierbarkeit abgeleitet, die direkt in Radius- und Längenkontraste zwischen dem Porenbauch und -hals ausgedrückt werden. Bei der Parametrisierung des Netzwerkmodells werden die Porenradial- und Längenkontraste durch den Parameter f_K bestimmt, was die Vermutung unterstützt, dass dies der Hauptparameter zur Steuerung der maximalen Phasenverschiebung ist.

Die zweite dominante Beziehung ist, dass τ_c hauptsächlich durch c und d gesteuert wird. Diese Abhängigkeit kann hauptsächlich dadurch erklärt werden, dass c und d direkt das resultierende Aspektverhältnis bestimmen, welches seinerseits durch die Porenängen die Relaxationszeiten steuert.

Hördt et al. (2017) diskutieren auch die zwei Relaxationszeit-Regime, das WP Regime, in dem die Relaxationszeit durch die Länge der breiten Pore gesteuert wird, und das SNP Regime, in dem die Länge der schmalen Pore dominiert. Auf der Grundlage theoretischer Überlegungen und der Diskussion von Labordaten schlugen sie vor, dass das WP-Regime für praktische Zwecke relevanter sein könnte. Die die Regime trennende Ungleichung (3.21) lässt sich mit f_K und d umstellen zu:

$$f_K^{(d-2)} \lessgtr 0.8 \frac{\alpha}{\beta}, \quad (4.32)$$

mit \gg für SNP und \ll für WP. Die Simulationsrechnungen erforderten f_K im Bereich von 20, um die Daten der beiden gemessenen Sandsteine zu erklären, und d im Bereich von kleiner eins, womit nach (4.32) sich das System im WP-Regime befindet (mit der Annahme von $\alpha/\beta > 1$, nach Hördt et al. (2017)).

Simulationsergebnisse:

Um die petrophysikalischen und geoelektrischen Eigenschaften des Netzwerks mit den Messdaten der beiden Sandsteine zu vergleichen, wurden drei unterschiedliche Fälle untersucht: Im ersten Fall wurden die Parameter so weit wie möglich eingegrenzt. Insbesondere wurden μ -CT Daten zur Ableitung von radiusabhängigen Aspektverhältnissen, die zwischen 1 (große Radien) und 10 (kleine Radien) liegen, verwendet. In diesem Fall konnte die maximale Phasenverschiebung und der Gleichstromwiderstand angepasst werden, jedoch nicht τ_c . Für den zweiten Fall wurden die Beschränkungen, die aus den μ -CT Daten ergeben, gelockert: Die Radiusabhängigkeit der Aspektverhältnisse wurde beibehalten, aber Maximalwerte von bis zu 3000 erlaubt. In diesem Fall konnten die Relaxationszeiten und Gleichstromwiderstände, jedoch nicht die maximale Phasenverschiebung, angepasst werden. Im dritten Fall wurden die μ -CT Daten nicht verwendet, sondern ein konstantes Aspektverhältnis für alle Radien angenommen. Diese Strategie ermöglicht die bestmögliche Übereinstimmung der simulierten SIP Parameter (Gleichstromwiderstand, maximaler Phasenverschiebung und Relaxationszeit) mit den gemessenen Werten.

Obwohl die verwendete Interpretation der μ -CT Daten (Abbildung 4.10) die Aspektverhältnisse auf ca. 5 begrenzt, zeigt eine detailliertere statistische Untersuchung die Möglichkeit von extremen Seitenverhältnissen bis zu 100 für den BE Sandstein und bis zu 300 für andere (Matthias Halisch, pers. Komm.). Es zeigte sich, dass ausreichend hohe τ_c nur mit großen Aspektverhältnissen $\gtrsim 100$ erreicht werden, wohingegen ausreichend hohe φ_{\max} nur mit $f_K \gtrsim 20$ erreicht werden können. Beide Kriterien können nicht gleichzeitig erfüllt werden, wenn eine Radiusabhängigkeit der Aspektverhältnisse angenommen wird, die aus den μ -CT Daten hervorgeht.

Die aus den Simulationen erhaltenen minimalen Porenhalsgrößen zeigen, dass Werte im Bereich von ≈ 10 nm (BE) und ≈ 1 nm (OK) möglich sind. Hinweise auf kleinere Porenradien < 1 μm sind in der Literatur vorzufinden (Weller et al., 2015). Deren Relevanz für die SIP Simulationen wird in Hördt et al. (2017) detaillierter besprochen.

Das Verhältnis f_K von Porenbauch zu -hals schwankt für die Annahme von radiusabhängigen Aspektverhältnissen in einem, mit der Literatur übereinstimmenden, Bereich zwischen ca. 10 und 20. Für die Annahme von konstanten Aspektverhältnissen erhöht sich f_K bis auf 50. Diese Diskrepanz zu den Literaturwerten sollte nicht überbewertet werden, da der Vergleich von f_K mit Literaturwerten nicht trivial ist

4. Das Netzwerkmodell

und die Schätzung von f_K für echtes Gestein stark von der Auflösung der gewählten Methode zur Untersuchung des Porenraumes und der Definition der Poren abhängt.

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

Das in Kapitel 4.3 vorgestellte Netzwerkmodell ist in der Lage gemessene Daten qualitativ zu erklären (Kapitel 4.4). Die Konstruktion des Netzwerkes basiert auf der Annahme einer fraktalen Dimension der Porenverteilung in realen Sandsteinen. In diesem Kapitel werden alternative Möglichkeiten vorgestellt, die MICP-Daten zu interpretieren und das Netzwerkmodell zu erweitern.

Als ersten Schritt wurden einige getroffene Vereinfachungen bezüglich der Berechnung der Porosität Φ und der volumenbezogenen spezifischen inneren Oberfläche S_{por} überarbeitet, um eine größere Allgemeingültigkeit zu erzielen.

Im nächster Schritt wurden zwei unterschiedliche Erweiterungen formuliert, die das Verhalten des Phasenspektrums beeinflussen. Obwohl die aus dem SIP-Spektrum abgeleiteten Phasenparameter (Maximale Phasenverschiebung φ_{max} und Relaxationszeit τ_c) gut getroffen werden können, zeigt die Betrachtung des gesamten Spektrums, dass der berechnete Phasenverlauf, ähnlich dem des zugrundeliegenden 2-Zylinder-Modells, stark auf den Phasenpeak fokussiert ist und zu beiden Seiten steil auf Null abfällt, während das gemessene Spektrum viel diffuser ausgeprägte Phasenpeaks aufweist (siehe z.B. Abbildung 4.15 oder 4.16). Als einen Schritt in Richtung einer quantitativen Beschreibung, wurden Möglichkeiten untersucht, das Modell zu erweitern, um breitere Phasenpeaks simulieren zu können. Es wurden zwei neue Modelle entwickelt und ihr Verhalten bezüglich der Phasenverschiebung untersucht. Beim ersten Ansatz wurde die vereinfachte Annahme einer fraktalen Volumenverteilung der Porenhalsradien revidiert und stattdessen das gesamte MICP Spektrum verwertet. Im zweiten Ansatz wurden die aus dem MICP Spektrum hervorgehenden

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

dominanten Porenradialen zur Konstruktion des Netzwerkes verwendet.

Abschließend wurde die Berechnung des spezifischen Widerstandes des Netzwerkes kritisch untersucht und ein neuer Ansatz zur Berechnung vorgeschlagen.

5.1. Neuformulierung der Porosität und der spezifischen inneren Oberfläche

Die Berechnung der Porosität Φ über die Mittelung der einzelnen Porenkombinationen (4.20) ist nur für den Fall eines konstanten Verhältnisses f_s (Radius Porenbauch zu Matrixzylinder) gültig. Für die Möglichkeit einer Verwendung eines variablen f_s wurde die Berechnung verallgemeinert auf

$$\Phi = \frac{\sum_{k=1}^m (V_{1k} + V_{2k})}{\sum_{k=1}^m V_{Sk}}, \quad (5.1)$$

mit V_i ($i = 1, 2$), dem Volumen des Porenbauches und -halses und V_S dem Volumen des umgebenden Matrixzylinders und $k = 1, \dots, m$ für alle vorkommenden Porenkombinationen.

Mit den gleichen Überlegungen lässt sich die Berechnung der spezifischen inneren Oberfläche S_{por} verallgemeinern:

$$S_{\text{por}} = \frac{\sum_{k=1}^m O_k}{\sum_{k=1}^m (V_{1k} + V_{2k})}, \quad (5.2)$$

mit O_k , der inneren Oberfläche der Porenkombination k

$$O_k = M_{1k} + M_{2k} + O_{Tk}, \quad (5.3)$$

als die Summe der Mantelflächen der Zylinder des Porenhalses und -bauches

$$M_{ik} = 2\pi r_{ik} L_{ik} \quad (5.4)$$

und der absoluten Differenz ihrer Grundflächen

$$O_{Tk} = 2\pi |r_{1k}^2 - r_{2k}^2|. \quad (5.5)$$

Aufgrund der fehlenden Porenradien- und längenabhängigkeit von Φ ändern sich dessen Werte im Vergleich zum ursprünglichen Modell durch die Neuformulierung nicht. Für das radien- und längenabhängige S_{por} ergeben sich bei den Neuberechneten Werte bei den Netzwerken aus Kapitel 4.4 leichte Unterschiede: 2.301 für BE1, 2.294 für BE2 und 2.3665 für BE3. Die Verminderung der Werte ist systematisch, jedoch vernachlässigbar gering, so dass die Ergebnisse aus Kapitel 4.4 nicht signifikant verändert werden.

5.2. Porenverteilung anhand von MICP-Daten-Anpassung

Die bisherige Konstruktion des Netzwerkes beruht im Wesentlichen auf der Annahme einer fraktalen Porenhalsradienverteilung, wie sie aus den MICP-Messungen (Abbildung 4.9) interpretiert werden kann. Ein Nachteil dieser Vorgehensweise ist jedoch, dass für die Porenbauchradien eine Annahme vorgenommen werden muss: Der im Netzwerkmodell angenommene lineare Zusammenhang zwischen r_1 und r_2 (4.11) ist einerseits ein weiterer freier Parameter (der jedoch aus Literaturwerten abgeschätzt werden kann). Andererseits erscheint die Mengenverteilung der im Netzwerk vorkommenden Porenradien dadurch künstlich (Abbildung 5.1). Durch den steilen Abfall der Wahrscheinlichkeit mit zunehmendem Porenhalsradius, verschwinden die Anteile bereits nach einer Dekade, woraufhin sich, durch die lineare Verknüpfung beider Porenradien, der komplette Verlauf für die Porenbauchradien wiederholt.

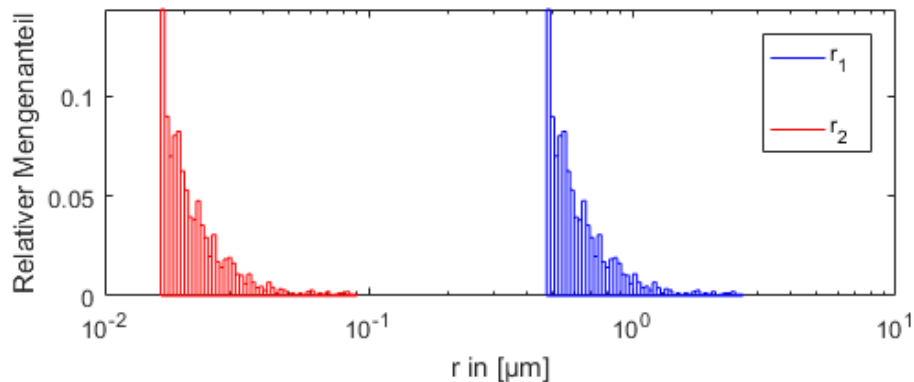


Abbildung 5.1: Tatsächliche Mengenverteilung der Porenbauch- (r_1) und Porenhalsradien (r_2) einer Realisierung des Netzwerkes BE3 aus Kapitel 4.4.

Um einer physikalischeren Mengenverteilung der Radien im Netzwerk näher zu kom-

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

men, wurden die MICP-Daten neu interpretiert.

5.2.1. Diskussion des MICP Verfahrens

Die Methode der MICP ist weit verbreitet. Die allgemein akzeptierte Interpretation der Messung ist die der Porenhalsverteilung. Begründet liegt dies in der Theorie von Washburn (1921), wonach sich eine nicht-benetzende Flüssigkeit in ein Kapillar gegen ihre Oberflächenspannung pressen lässt (Abell et al., 1999). Für einen vernachlässigbar kurzen Porenhals wird das gemessene Volumen dem Porenbauch zugerechnet und die Volumenverteilung einer MICP Messung lässt sich, durch Annahme eines Zusammenhangs zwischen Porenbauch und -hals, auf die Porenbauchradien übertragen. Für nicht-vernachlässigbar lange Porenhälsen, wie es für das 2-Zylinder-Modell gefordert wird, würde sowohl das Volumen des Porenhalses als auch des -bauches dem Porenhalsradius zugeordnet. Für eine Abfolge von engen und weiten Poren lässt sich nicht mehr zwischen Porenhals und -bauch unterscheiden, und die Reihenfolge der Vermessung spielt eine Rolle.

Abbildung 5.2 zeigt zwei schematische Porensysteme. Für das linke System würde beim Einpressen von Quecksilber von unten, dem Radius $0.5\text{ }\mu\text{m}$ das Volumen der Poren mit den Radien $0.5\text{ }\mu\text{m}$, $1\text{ }\mu\text{m}$ und $3\text{ }\mu\text{m}$ zugewiesen werden, während ein Einpressen von oben das Volumen der Poren mit den Radien $0.5\text{ }\mu\text{m}$ und $1.5\text{ }\mu\text{m}$ ergeben würde. Bei dem rechten System würde ein Einpressen von unten dem Radius $1.5\text{ }\mu\text{m}$ das Volumen der Poren mit den Radien $1.5\text{ }\mu\text{m}$ und $2\text{ }\mu\text{m}$ zuweisen, und von oben der Poren $1.5\text{ }\mu\text{m}$ und $2.5\text{ }\mu\text{m}$. Während beim rechten System sich Porenbäuche und -hälsen differenzieren lassen, versagt diese Vorstellung im linken System gänzlich.

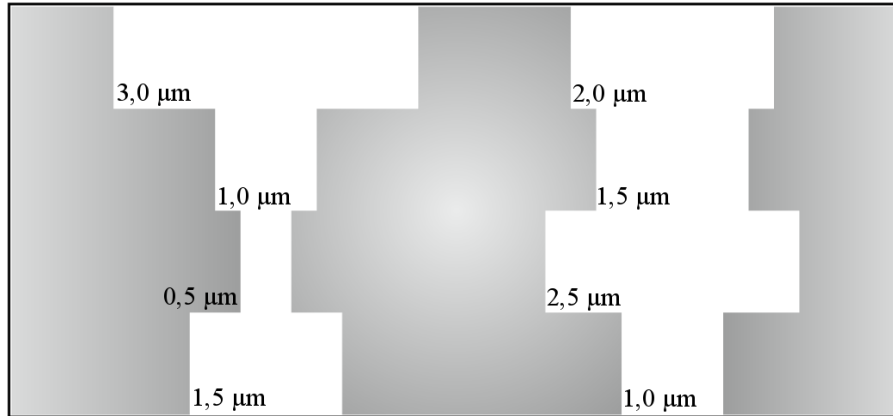


Abbildung 5.2: Schematisches Porensystem aus unterschiedlichen Porenradien. Umgebende Materialmatrix in grau. Abbildung nach Lührs (2018).

Die beschriebene Uneindeutigkeit der MICP-Messung führt zu einer Diskrepanz der Interpretation von Porenhälsen und -bäuchen in der MICP-Messung im Vergleich zum 2-Zylinder-Modell. In der 2-Zylinder-Modell Formulierung kann das rechte System beispielsweise als eine Abfolge von Porenkombinationen, mit jeweils einem Porenbauch und einem Porenhals interpretiert werden ($r_1 = 2 \mu\text{m}$, $r_2 = 1.5 \mu\text{m}$ und $r_1 = 2.5 \mu\text{m}$, $r_2 = 1 \mu\text{m}$), während eine MICP-Messung hier vier (vernachlässigbar kurze) Porenhälsen, mit den dazugehörigen vier Porenbäuchen sehen würde.

5.2.2. Neuformulierung der Netzwerkkonstruktion

Ausgehend von der beschriebenen Diskrepanz bei der Differenzierung von Porenhälsen und -bäuchen beim 2-Zylinder-Modell und der bei MICP-Messungen, wurde die Wahl der Radien bei der Konstruktion des Netzwerkes verallgemeinert. Anstatt einer Volumenverteilung von Porenhalsradien, wurde die MICP Kurve als eine Volumenverteilung von Porenradien allgemein, also Porenhälsen und -bäuchen gemeinsam, aufgefasst.

Die Vorgehensweise, die in Kapitel 4.3 beschrieben ist, wird zunächst direkt am Anfang abgewandelt: Die Funktion $\tilde{f}_V(r)$ (4.13) wird hier nicht als eine Anpassung einer Potenzfunktion an die Porenhalsradienverteilung formuliert, sondern als eine Funktion über dem Radius r , die die MICP Kurve direkt beschreibt (Abbildung 5.3, blau). Hier genügt eine lineare Interpolation der Messdaten.

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

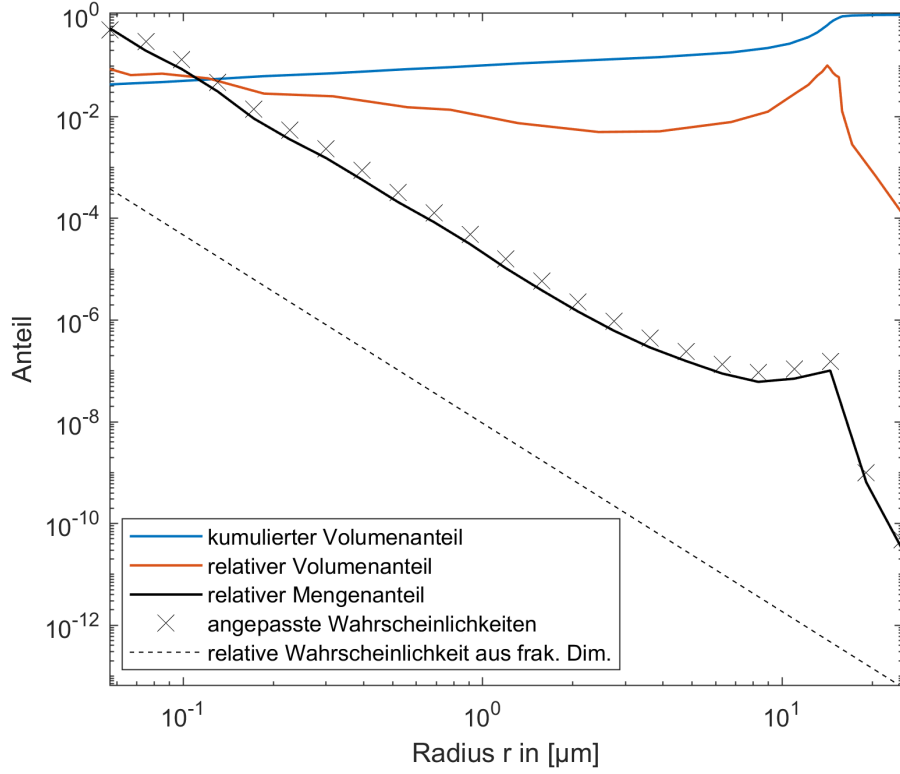


Abbildung 5.3: Kumulierter (blau) und relativer (rot) Volumenanteil \tilde{f}_V und f_V am Gesamtporenvolumen, aus MICP-Messung des Sandsteines BE, über dem Porenradius r . Über das Volumen berechneter relativer Mengenanteil f_A (schwarz) und die angepassten Wahrscheinlichkeiten \tilde{n}_A (Kreuze) sowie die Wahrscheinlichkeitsverteilung aus der fraktalen Dimension (gestrichelte Linie) des ursprünglichen Modells für das Netzwerk BE3, zum Vergleich.

Die weitere Vorgehensweise erfolgt analog zu der in Kapitel 4.3 beschriebenen: Aus der Funktion \tilde{f}_V des kumulativen Volumenanteils der Porenradien wird durch Ableiten eine Funktion $f_V(r)$ der relativen Verteilung (Abbildung 5.3, rot):

$$f_V(r) = \frac{\partial \tilde{f}_V(r)}{\partial r}. \quad (5.6)$$

Im nächsten Schritt wird unter der Berücksichtigung der Porenvolumina (4.10) $f_V(r)$ in eine Mengenverteilung f_A überführt (Abbildung 5.3, schwarz):

$$f_A(r) = \frac{f_V(r)}{V(r)}. \quad (5.7)$$

Zur Konstruktion des Netzwerkes werden v_r Porenradien in dem Intervall $r_f \in$

5.2. Porenverteilung anhand von MICP-Daten-Anpassung

$(r_{\min}, \dots, r_{\max})$, mit $f = 1, \dots, v_r$, bestimmt, wobei hier, im Gegensatz zum ursprünglichen Vorgehen, r_{\min} und r_{\max} keine freien Parameter mehr sind, sondern direkt aus den äußersten MICP Messwerten entnommen werden. Mit $f_A(r)$ lässt sich für jedes r_f eine dazugehörige, auf 1 normierte, Wahrscheinlichkeit

$$n_{Af} = \frac{f_A(r_f)}{\sum_{i=1}^{v_r} f_A(r_i)} \quad (5.8)$$

berechnen.

Der Vergleich der Mengenverteilung der Porenhalsradien aus dem ursprünglichen Modell (Abbildung 5.3, gestrichelte Linie) mit der der Porenradien aus dem erweiterten Modell (Kreuze) zeigt einen ähnlichen, jedoch nach unten verschobenen, Verlauf. Ursache ist die Normierung der Wahrscheinlichkeiten auf 1. Der verglichene relative Mengenanteil wurde für das Netzwerk BE3 berechnet, welches kleinere Porenradien aufweist ($r_{2\min} = 0.016 \mu\text{m}$) als das vom erweiterten Modell ($\approx 0.06 \mu\text{m}$), welches durch MICP gemessene Radien als Grenzen verwendet. Die Mengenverteilung des ursprünglichen Modells zeigt jedoch in dem linearen Bereich dieselbe Steigung wie die des erweiterten Modells auf, wie es zu erwarten ist, da die fraktale Dimension des ursprünglichen Modells aus denselben MICP-Daten berechnet wurde.

Die Wahrscheinlichkeiten n_A (5.8) des erweiterten Modells entsprechen der der Porenradien. Da dieses, im Gegensatz zur ursprünglichen Vorgehensweise, jedoch für beide Porenradien des 2-Zylinder-Modells gleichermaßen gilt, müssen im nächsten Schritt Porenkombinationen formuliert und die dazugehörigen Wahrscheinlichkeiten berechnet werden, die n_A erfüllen. Für die v_r unterschiedlichen Porenradien werden $v = \binom{v_r}{2}$ mögliche Porenkombinationen betrachtet (rückwirkend lässt sich v_r aus der Vorgabe von v berechnen). Durch das Lösen des Gleichungssystems

$$\mathbf{P} \cdot \mathbf{N}_{\text{PK}} = \mathbf{N}_A, \quad (5.9)$$

mit $\mathbf{N}_A = (n_{A1}, \dots, n_{Av_r})$ einem Vektor der Wahrscheinlichkeiten der Radien und $\mathbf{N}_{\text{PK}} = (n_{\text{PK}1}, \dots, n_{\text{PK}v})$ einem Vektor der Wahrscheinlichkeiten der Porenkombinationen, kann n_{PK} , die geforderten Wahrscheinlichkeiten der Porenkombinationen berechnet werden. Dazu wird die binäre Matrix \mathbf{P} der Größe $v_r \times v$ erstellt, in der pro Spalte höchstens 2 Einträge (für Porenhals und -bauch) gleich 1 sind, und ansonsten 0. Die Matrix beschreibt für jede Porenkombination die korrespondierenden Indizes der beteiligten Radien. Für die Spalte 1 sind es die Einträge in den Zeilen 1 und 2, für die Spalte 2 sind es Zeile 1 und 3, etc. Eine Beispielmatrix für 15 Porenradien

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

und 105 Porenkombinationen ist in Abbildung 5.4 zu sehen.

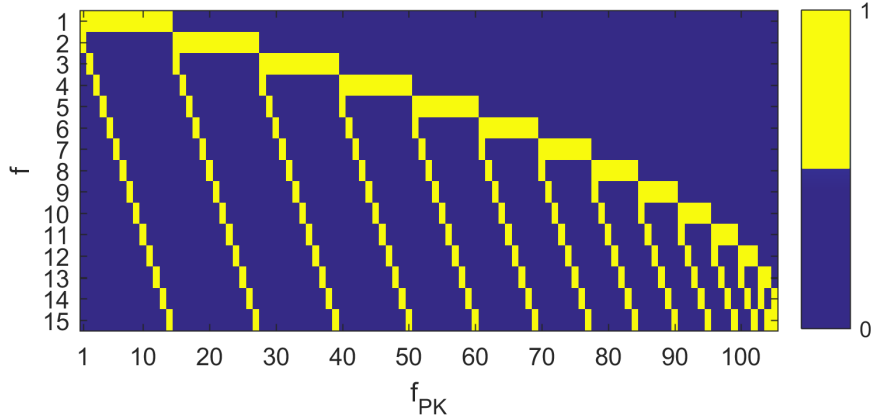


Abbildung 5.4: Matrix \mathbf{P} aus Gleichung 5.9, für $v_r = 15$ Porenradien und $v = 105$ Porenkombinationen. Indizes der Porenradien $f = 1, \dots, v_r$ über den Indizes der Porenkombinationen $f_{PK} = 1, \dots, v$.

Durch Vorgabe von v_r diskreten Porenradien lässt sich (5.9) nicht exakt lösen, sondern nur als Näherung für $\tilde{n}_A \approx n_A$. So lässt sich beispielsweise für die drei Radienwahrscheinlichkeiten $n_{A1} = 0.5$, $n_{A2} = 0.49$ und $n_{A3} = 0.01$ keine Wahrscheinlichkeitsverteilung der drei resultierenden Porenkombinationen finden, die (5.9) exakt löst. Mit größeren v_r nähert sich $\tilde{n}_A \rightarrow n_A$ an.

Abbildung 5.3 zeigt \tilde{n}_A (Kreuze) für 23 unterschiedliche Porenradien. Die Punkte beschreiben sehr gut die Kurve des relativen Mengenanteils (schwarz), liegen jedoch etwas darüber. Die Ursache ist das Abknicken bei dem kleinsten Porenradius, wo der geforderte Mengenanteil nicht erreicht werden konnte. Dieser Punkt liegt in Wirklichkeit unter der Linie, wobei sich jedoch, durch die Normierung auf 1, alle Punkte nach oben verschieben. Analog zu der ursprünglichen Vorgehensweise werden die zu den Porenkombinationen gehörenden n_{PK} , an Stelle von n_A , verwendet, um das Netzwerk zu konstruieren.

Das neu formulierte Netzwerkmodell anhand von MICP-Daten-Anpassung weist im Vergleich zum ursprünglichen Modell einen stark reduzierten Parameterraum auf. Durch die Anpassung der Porenradien an ein gegebenes MICP Spektrum wird keine Festlegung eines Verhältnisses zwischen Porenbauch- und Porenhalsradius vorgegeben. Die fraktale Dimension und die Radiengrenzen ergeben sich ebenfalls implizit aus der Anpassung und werden nicht vorgegeben. Die verbleibenden Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet.

5.2. Porenverteilung anhand von MICP-Daten-Anpassung

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der geometrischen Parameter des erweiterten Netzwerkmodells anhand von MICP-Daten-Anpassung.

Symbol	Beschreibung	Gleichung
l, D	Kantenlänge und Dimension des Netzwerkes	(4.1)
c, d	Porenradiusabhängigkeit der Porenlängen	(4.8)
f_s	Radienverhältnis Matrixzylinder/Porenbauch	(4.12)
v	Anzahl der unterschiedlichen Porenkombinationen	

Der extreme Abfall dieser Kurve stellt, sowohl für die Erweiterung als auch für das Ursprungsmodell, ein grundlegendes Problem bei der numerischen Berechnung des Netzwerkes dar. Durch das technisch begrenzte Ausmaß des Netzwerkes und durch den steilen Abfall der Wahrscheinlichkeiten mit größeren Radien, werden zum großen Teil die kleinsten Porenradien in das Netzwerk eingebaut. Abbildung 5.5 zeigt exemplarisch ein großes Netzwerk (≈ 10000 Knotenpunkte), berechnet mit dem ursprünglichen Modell anhand einer fraktalen Dimension $D_F = 2.7$.

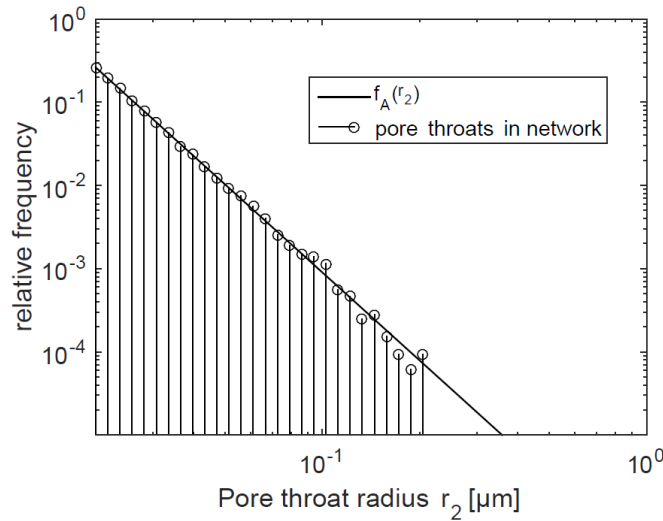


Abbildung 5.5: Vorgegebene (Linie) und tatsächliche (Kreise) Mengenverteilung der Porenhalsradien in einem Netzwerk mit $n = 10648$, $c = 10$ und $d = 1$. Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Da die Impedanzen der steilen Wahrscheinlichkeitsverteilung nach in das Netzwerk eingebaut werden, gibt es viele kleine Porenradien, nur wenige größere (mit der Wahrscheinlichkeit $\approx 10^{-4}$) und keine Porenradiengrößen die darüber hinausgehen. Der größtmögliche Porenradius liegt in diesem Netzwerk bei $\approx 100 \mu\text{m}$ und seine Wahrscheinlichkeit im Netzwerk vorzukommen beträgt nur noch $\approx 10^{-14}$. Mit anderen Worten ausgedrückt, muss das Netzwerk $\approx 10^{14}$ Knotenpunkte aufweisen, damit

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

der größte Porenradius eingebaut werden soll. Mit (4.2) folgt, dass in diesem Beispiel die Matrix $\mathbf{D} \approx 3^{10^4} \times 10^{14}$ Elemente aufweisen muss (für die Dimension $D = 3$). Aus der technischen Sicht sind Netzwerke mit 30000 Knotenpunkten realistisch ($3^4 \times 3^4$ Matrix). Für das Beispiel würde das bedeuten, dass die Porenradien mit der Wahrscheinlichkeit $< 3^{-4}$ nicht vertreten sind. Diese Verfälschung der Radienverteilung hat einen vernachlässigbaren Effekt auf die Berechnung der petrophysikalischen Parameter, könnte jedoch eine große Auswirkung auf die SIP Spektren haben (Stebner et al., 2017). Für das erweiterte Modell zeigt sich, aufgrund der gleichen Steigung der Wahrscheinlichkeitsverteilung, dasselbe Problem. Die im Netzwerk eingebauten Porenkombinationen weisen zum größten Teil kleine Porenradien auf (Abbildung 5.6). Porenkombinationen mit relativ kleinen Porenradien (blau) sind deutlich stärker vertreten als Porenkombinationen mit relativ größeren Porenradien (rot).

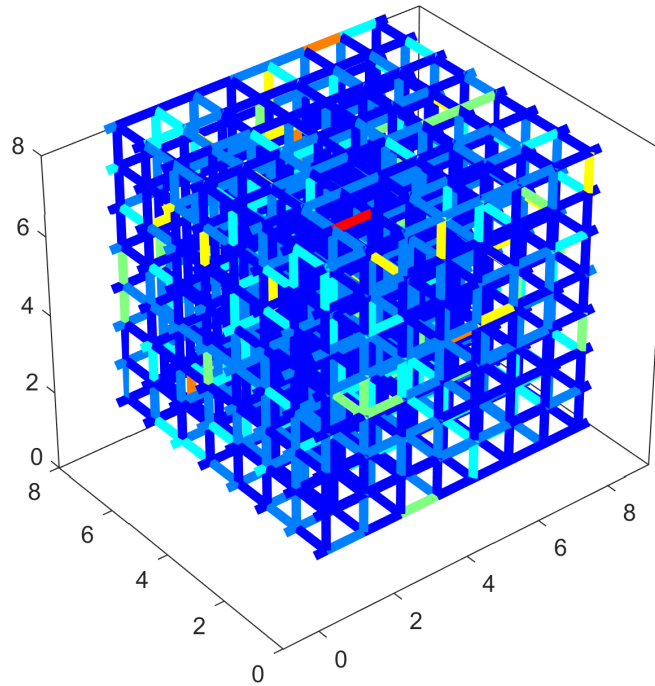


Abbildung 5.6: Schematische Darstellung eines Netzwerkes mit Porenkombinationen, berechnet anhand von MICP-Daten-Anpassung, für den Sandstein BE. Porenkombinationen mit relativ kleinen Radien (blau, mit Porenhalsradius $\sim 0.06 \mu\text{m}$) und relativ großen Radien (rot, mit Porenbauchradius $\sim 0.4 \mu\text{m}$).

Ein weiteres mit der steilen Wahrscheinlichkeitsverteilung verbundenes Problem stellt die Berechnung von n_{PK} aus (5.9) dar. Durch den steilen Verlauf von n_A und der Unterteilung der Porenradien in v diskrete Werte, liefert die Lösung von (5.9) oft Porenkombinationen, die allesamt denselben Porenbauchradius mit unterschiedlichen Porenhalsradien kombiniert.

5.2.3. Simulationsrechnungen

Aufgrund der Ähnlichkeit der Radienwahrscheinlichkeit mit der des Ursprungsmodells, wurden mit dem erweiterten Netzwerkmodell die in Kapitel 4.4 gemachten Simulationsrechnungen wiederholt, mit einem Fokus auf der Anpassung der gemessenen Relaxationszeit τ_c . Dafür wurden die Parameter d aus Tabelle 4.3 für BE1-BE3 und OK1-OK3 übernommen und die Parameter c neu angepasst, um τ_c zu treffen. Anschließend wurde f_s angepasst um die Porosität Φ zu treffen. Als MICP-Daten wurden die vollständigen Kurven aus Abbildung 4.9 verwendet. Zusätzlich wurden in diesem Fall die sich ergebenden minimalen, maximalen und mittleren f_K berechnet. Tabelle 5.2 zeigt alle verwendeten und berechneten Parameter im Vergleich zu den gemessenen. Die berechneten SIP Spektren sind in Abbildung 5.7 zu sehen.

Tabelle 5.2: Gemessene und simulierte charakteristische Parameter der untersuchten Sandsteine. *Spalte BE und OK*: Petrophysikalische Messdaten und aus SIP Messungen abgeleitete Parameter. *Spalten BE1_A-BE3_A und OK1_A-OK3_A*: Simulierte Netzwerke mit Porenverteilungen anhand von MICP-Daten-Anpassung, mit verwendeten Parametern (unten) und berechneten SIP und Petrophysik-Parametern (oben und mittig). Alle Simulationen wurden mit $v = 1000$, $l = 8$ und $D = 3$ getätigt.

Parameter	BE	BE1_A	BE2_A	BE3_A	OK	OK1_A	OK2_A	OK3_A
φ_{\max} [mrad]	10.290	0.69	0.68	0.69	23.400	1.35	0.61	0.52
τ_c [s]	0.43	0.42	0.73	0.46	1.738	1.54	2.05	2.02
ρ_{DC} [Ωm]	130.960	5.7	5.48	5.64	189.070	11.36	7.68	7.48
Φ [%]	21.42	24.82	22.71	22.15	16.34	16.36	15.84	17.93
S_{por} [$1/\mu m$]	3.360	5.64	27.99	30.34	7.800	10.7	18.49	6.31
Q_{\min}		471.14	204.22	700		612.21	190	1500
Q_{\max}		728.03	1148.74	750		940.31	1884.74	1500
Q_{mean}		712.11	985.43	750		861.18	1534.59	1500
$f_{K \min}$		1.15	1.15	1.15		1.17	1.12	1.11
$f_{K \max}$		15.15	4.82	4.18		10.52	14.31	6.99
$f_{K \text{ mean}}$		1.38	1.43	1.36		2.3	1.53	1.34
c		400	3e-7	1500		300	0.5e-7	3000
d		0.883	0.296	1.000		0.838	0.260	1.000
f_s		1.9	1.8	1.9		2.2	2.1	2.2

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

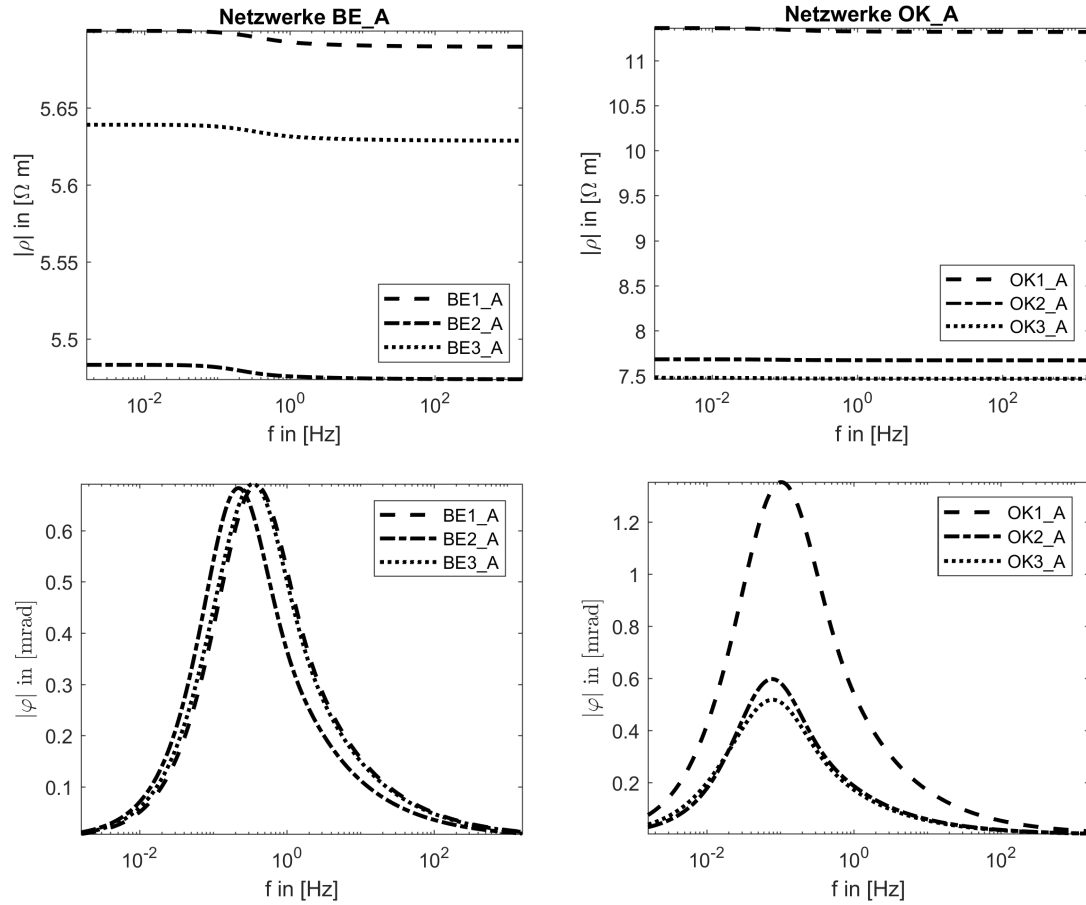


Abbildung 5.7: Simulierte SIP-Spektren als spezifischer Widerstand ρ (oben) und Phasenverschiebung φ (unten) über der Frequenz $f = \omega/2\pi$ für Sandstein BE (links) und OK (rechts). Netzwerke BE1_A bis BE3_A und OK1_A bis OK3_A, konstruiert anhand von MICP-Daten-Anpassung, mit den Parametern aus Tabelle 5.2.

5.2.4. Diskussion der Simulationsergebnisse

Die in Tabelle 5.2 aufgeführten Ergebnisse lassen sich in zwei Punkten zusammenfassen.

Zum einen ist die maximale Phasenverschiebung φ_{\max} in allen Fällen deutlich niedriger, als bei den Berechnungen mit dem Ursprungsmodell. Dies hängt hauptsächlich mit der Verteilung der Porenradien zusammen. Anders als im ursprünglichen Netzwerkmodell, wo ein festes Porenbauch/Porenhals-Verhältnis vorgegeben wird, sind hier, durch das Lösen von (5.9), Porenkombinationen möglich, die ähnliche Radien für Porenbauch und -hals aufweisen. Das berechnete durchschnittliche Verhältnis im erweiterten Modell beträgt für beide Sandsteine ungefähr $f_{K \text{ mean}} \approx 1-2$. Die kleinen

5.3. Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien

Verhältnisse wirken sich negativ auf die Polarisierbarkeit aus (Hördt et al., 2017). Da ρ_{DC} proportional zu f_K ist (Abbildung 4.17 oder 4.18) ergeben sich ebenso niedrige ρ_{DC} Werte. Die Clusterung der Porenradien bei kleinen Größen führt weiterhin zu einer Vergrößerung der spezifischen inneren Oberfläche S_{por} , die hier in allen Fällen über der gemessenen liegt. Die kleinen Verhältnisse f_K wirken sich auch auf die Form der Phasenkurven aus (Abbildung 5.7). Durch die Clusterung der Porenradien, sind auch die Verhältnisse der extremen Aspektverhältnisse Q_{max}/Q_{min} in diesem Fall deutlich kleiner (< 10) als beim Ursprungsmodell (bis zu einigen Hundert). Durch die Abhängigkeit von τ_c von den Porenlängen (3.6) folgt eine geringere Varianz von τ_c , was zu noch stärker ausgeprägteren Phasenpeaks als beim Ursprungsmodell führt.

Zum anderen mussten zum Erreichen des gemessenen τ_c , in allen Fällen c Werte gewählt werden, die zu Aspektverhältnissen Q von mehreren Hundert bis über Tausend führen.

5.3. Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien

Das in Kapitel 5.2 erweiterte Netzwerkmodell passt eine Porenkombination-Verteilung an gemessene MICP-Daten an, welches zu einer Verteilung der Porenradien führt, die ähnlich ist zu der im Ursprungsmodell (Kapitel 4.3). Aus Gründen des Speicher- und Rechenleistungsbedarfs lassen sich für beide Varianten keine Netzwerke simulieren, die groß genug sind, um die komplette Radienverteilung zu berücksichtigen (Abbildung 5.5). Dieses Problem wird beim erweiterten Modell durch die Clusterung der Porenradien an kleinen Radiengrößen verstärkt. Ein weiterer Effekt sind die im Vergleich zum Ursprungsmodell größeren Aspektverhältnisse und stärker ausgeprägte Phasenpeaks.

Die Annahme einer fraktalen Verteilung des Porenvolumens, auf der sowohl das ursprüngliche als auch das erweiterte Netzwerkmodell beruhen, widerspricht bei genauer Betrachtung der Annahme einer endlichen spezifischen Oberfläche. Bei einer gegebenen fraktalen Dimension würde die spezifische innere Oberfläche mit zunehmend kleiner werden Radien unendlich groß anwachsen. Das Netzwerkmodell umgeht diese Diskrepanz mit der Annahme eines kleinsten Porenradius $r_{2\ min}$ bzw. r_{min} . Dieser lässt sich, bedingt durch die endliche Auflösung der Messverfahren, nicht direkt bestimmen und wird als freier Parameter gerade durch die Wahl einer spezifischen

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

inneren Oberfläche angepasst - einer Größe, die ebenso bedingt durch die Auflösung ihrer Messung mit Unsicherheit behaftet ist.

Um den willkürlichen Zusammenhang zwischen S_{por} und dem kleinsten Porenradius zu entschärfen und um eine breite Radien- und Längenverteilung und die damit verbundene Verbreiterung des Phasenpeaks zu erreichen, wurden im nächsten Ansatz die MICP-Daten erneut neu interpretiert. Anstatt den gesamten MICP Verlauf zu verwenden (Kapitel 5.2) oder nur die daraus abgeleitete fraktale Dimension (Kapitel 4.3), wurden in diesem Ansatz dominante Porenradien verwendet. MICP-Daten zeigen für viele Sandsteine einen Peak der relativen Porenvolumenanteile, welcher bei einem Wert liegt, der für die meisten Sandsteine in einem Bereich von $\approx 1 - 15 \mu\text{m}$ gemessen wird (z.B. Bairlein, 2017, Anhang A.1) und der als dominanter Porenradius bezeichnet wird. Dominante Porenradien finden eine breite Anwendung in der Literatur und werden z.B. zur Untersuchung von hydraulischen Eigenschaften verwendet (z.B. Bloomfield et al., 2001).

Für die Erweiterung des Netzwerkmodells anhand von dominanten Porenradien wurde der dominante Porenradius als der dominante Porenbauchradius $r_{1 \text{ dom}}$ interpretiert. Die hier untersuchten Sandsteine BE und OK zeigen dominante Porenradien bei $r_{1 \text{ dom}} = 14 \mu\text{m}$ (BE) und $r_{1 \text{ dom}} = 3 \mu\text{m}$ (OK) (Abbildung 4.9). Ein dominanter Porenhalsradius $r_{2 \text{ dom}}$ bei den kleineren Porenradien ist in den Messdaten nicht als Peak erkennbar, deutet sich jedoch durch den Anstieg zu den kleineren Porenradien hin an, und wird bei MICP-Messungen an anderen Sandsteinen oft bei Werten $\approx 0.01 \mu\text{m}$ gemessen (z.B. Bairlein, 2017, Anhang A.1). Für die Modellerweiterung wurden beide dominante Porenradien $r_{i \text{ dom}}$ als Parameter verwendet und logarithmische Normalverteilungen um diese Größen angenommen, mit der Wahrscheinlichkeitsdichte (Limpert et al., 2001):

$$f_i(x) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\hat{\sigma}_i x} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \hat{\mu}_i)^2}{2\hat{\sigma}_i^2}\right) & x > 0 \\ 0 & x \leq 0 \end{cases}. \quad (5.10)$$

$\hat{\mu}_i$ und $\hat{\sigma}_i$ stellen die Skalen- und Formparameter der logarithmischen Normalverteilung dar, wobei $\hat{\mu}_i$ dem Median entspricht und aufgrund der Asymmetrie der Verteilung ungleich deren Erwartungswert ist. Der Erwartungswert \hat{u}_i und die Varianz \hat{v}_i^2 der logarithmischen Normalverteilung lassen sich wie folgt berechnen:

$$\hat{u}_i = \exp\left(\hat{\mu}_i + \frac{\hat{\sigma}_i^2}{2}\right) \quad (5.11)$$

5.3. Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien

und

$$\hat{v}_i^2 = \exp(2\hat{\mu}_i + \hat{\sigma}_i^2)(\exp(\hat{\sigma}_i^2) - 1). \quad (5.12)$$

Das Lösen des Gleichungssystems (5.11 und 5.12) nach $\hat{\mu}_i$ und $\hat{\sigma}_i$ ermöglicht eine Parametrisierung der logarithmischen Normalverteilung durch den Erwartungswert \hat{u}_i und der Varianz \hat{v}_i^2 :

$$\hat{\mu}_i = \log \left(\frac{\hat{u}_i^2}{\sqrt{\hat{v}_i^2 + \hat{u}_i^2}} \right) \quad (5.13)$$

$$\hat{\sigma}_i = \sqrt{\log \left(\frac{\hat{v}_i^2}{\hat{u}_i^2} + 1 \right)}. \quad (5.14)$$

Die aus den MICP Messungen entnommenen Daten werden zur Bestimmung von \hat{u}_i und \hat{v}_i verwendet: $\hat{u}_i = r_{i \text{ dom}}$ und $\hat{v}_i = \sigma_{ri} r_{i \text{ dom}}$, wobei σ_{ri} ein Maß für die Breite der Verteilung ist. Für die Konstruktion des Netzwerkes werden im ersten Schritt v Porenkombinationen bestimmt. Dazu werden pro Porenkombination v Werte für r_1 aus f_1 und genauso viele Werte für r_2 aus f_2 gezogen. Im zweiten Schritt werden analog zu den Porenradien die Porenlängen aus (5.10) bestimmt, mit $\hat{u}_i = L_{i \text{ dom}}$ und $\hat{v}_i = \sigma_{Li} L_{i \text{ dom}}$. Die dominanten Porenlängen $L_{i \text{ dom}}$ lassen sich nicht aus den MICP Daten ableiten und verbleiben als freie Parameter. Es ist zu beachten, dass durch sich überlappende Wahrscheinlichkeitskurven Kombinationen mit $r_2 > r_1$ ergeben können.

Für jede der v Porenkombinationen werden vier einander zugeordnete Werte der geometrischen Parameter r_1, r_2, L_1 und L_2 jeweils aus den vier Wahrscheinlichkeitsverteilungen, definiert durch die Netzwerkparameter (Tabelle 5.3, oben), gezogen. Mit den so definierten Porenkombinationen wird, der Vorgehensweise des Ursprungsmodells folgend, das Netzwerk konstruiert, indem die v Porenkombinationen mit den gleichverteilten Wahrscheinlichkeiten $n_A = 1/v$ in das Netzwerk eingebaut werden.

Das erweiterte Modell anhand von dominanten Porenradien weist 8 spezifische und 4 zum Ursprungsmodell unveränderte Parameter auf (Tabelle 5.3). Es lassen sich Porenverteilungen konstruieren, die gleichzeitig sowohl kleine, als auch große Porenradien abdecken (Abbildung 5.8). Bei der Wahl der Parameter sollte bedacht werden, dass die Peaks der Mengenverteilung leicht gegen die gewählten dominanten Radien verschoben sind, da der Erwartungswert einer logarithmischen Normalverteilung, als deren arithmetischer Mittelwert, nicht beim Peak liegt (Gl. (5.11) und (5.12)), die dominanten Porenradien aus den MICP Daten jedoch als die Erwartungswerte

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

interpretiert wurden.

Tabelle 5.3: Zusammenfassung der geometrischen Parameter des erweiterten Netzwerkmodells anhand von dominanten Porenradien. Im Vergleich zum Ursprungsmodell unveränderte Parameter (unten) und spezifische Parameter der Modellerweiterung (oben). Index $i = 1$ für Porenbauch und $i = 2$ für Porenhals.

Symbol	Beschreibung	Gleichung
$r_{i \text{ dom}}$	Dominante Porenradien	
$L_{i \text{ dom}}$	Dominante Porenlängen	
σ_{ri}	Breite der Porenradienverteilungen	
σ_{Li}	Breite der Porenlängenverteilungen	
l, D	Kantenlänge und Dimension des Netzwerkes	(4.1)
f_S	Radienverhältnis Matrixzylinder/Porenbauch	(4.12)
v	Anzahl der unterschiedlichen Porenkombinationen	

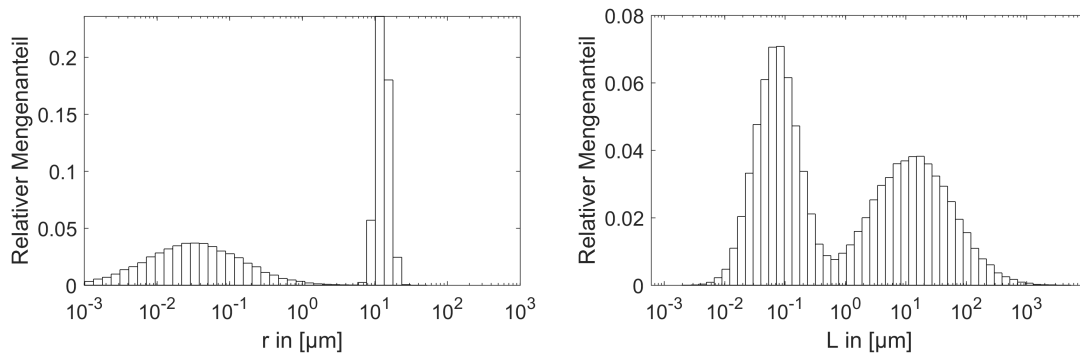


Abbildung 5.8: Mengenverteilung der Porenradien (links) und -längen (rechts) innerhalb eines, anhand von dominanten Porenradien und -längen berechneten, Netzwerkes, mit den Parametern $r_{1 \text{ dom}} = 13 \mu\text{m}$, $\sigma_{r1} = 0.2$, $r_{2 \text{ dom}} = 0.1 \mu\text{m}$, $\sigma_{r2} = 3$, $L_{1 \text{ dom}} = 40 \mu\text{m}$, $\sigma_{L1} = 3$, $L_{2 \text{ dom}} = 0.1 \mu\text{m}$, $\sigma_{L2} = 1$ sowie $v = 327684$, $l = 31$ und $D = 3$. Porenhalsradien und -längen aus den linken Peaks und Porenbauchradien und -längen aus den rechten.

5.3.1. Parameterstudie

Im ersten Schritt wurde die Veränderung des Phasenspektrums in Abhängigkeit der Streuung der Porenradien (σ_{r1} und σ_{r2}) und der Porenlängen (σ_{L1} und σ_{L2}) im Vergleich zum Phasenspektrum des Referenzpunktes $\sigma_{r1} = \sigma_{r2} = \sigma_{L1} = \sigma_{L2} \approx 0$ (im Folgenden in der Notation $(\sigma_{r1}, \sigma_{r2}, \sigma_{L1}, \sigma_{L2})$), untersucht. Dieser entspricht einem 2-Zylinder-Modell mit $r_1 = r_{1 \text{ dom}}$, $r_2 = r_{2 \text{ dom}}$, $L_1 = L_{1 \text{ dom}}$ und $L_2 = L_{2 \text{ dom}}$. Die

5.3. Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien

dominanten Größen wurden so gewählt, dass das System nach (3.21) im WP Regime operiert ($r_{1 \text{ dom}} = 13 \text{ } \mu\text{m}$, $r_{2 \text{ dom}} = 0.1 \text{ } \mu\text{m}$, $L_{1 \text{ dom}} = 40 \text{ } \mu\text{m}$ und $L_{2 \text{ dom}} = 0.1 \text{ } \mu\text{m}$, Abbildung 5.9, schwarze Kure).

Die Simulationsrechnungen zeigen, dass durch die Erhöhung der Streuung der Porengrößen der Maximalwert und die Breite des Phasenspektrums variiert werden kann (Abbildung 5.9, farbige Kurven). Mit steigender Streuung $\sigma_{ri} = 1, 2, \dots$ der Porenradien bei gleichbleibender Streuung $\sigma_{Li} = 0$ der Porenlängen können, durch die breiter werdende Wahrscheinlichkeitsverteilung, bei der Festlegung der Porenkombinationen zunehmend mehr kleinere mit größeren Porenradien kombiniert werden, was zu einem höheren f_K (Abbildung 5.10, links, rot) und einem höheren φ_{max} führt (Abbildung 5.8, links). Gleichzeitig erhöht sich dadurch die Varianz der Aspektverhältnisse Q (Abbildung 5.10, rechts, rot) und damit die der Relaxationszeiten, was zu einer Verbreiterung des Peaks führt. Die Erhöhung der Streuung der Porenlängen hat keinen Einfluss auf f_K (Abbildung 5.10, links, blau), wodurch φ_{max} größtenteils gleich bleibt. Jedoch hat die Erhöhung der Streuung der Porenlängen denselben Einfluss auf die Aspektverhältnisse Q (Abbildung 5.10, rechts, blau), wie eine Erhöhung der Streuung der Porenradien, wodurch der Phasenpeak breiter wird. Bei gleichbleibendem φ_{max} wächst, mit einer höheren Porenlängenstreuung die Peakbreite (Abbildung 5.8, rechts).

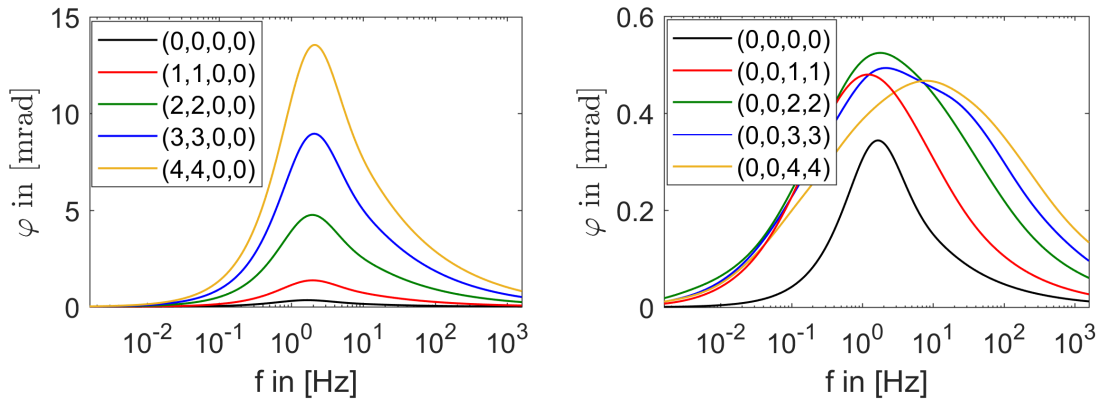


Abbildung 5.9: Variation der Phasenverschiebung φ in Abhängigkeit von der Streuung der Porenradien (links) und Porenlängen (rechts). Netzwerk konstruiert anhand von dominanten Porenradien, mit $r_{1 \text{ dom}} = 13 \text{ } \mu\text{m}$, $r_{2 \text{ dom}} = 0.1 \text{ } \mu\text{m}$, $L_{1 \text{ dom}} = 40 \text{ } \mu\text{m}$ und $L_{2 \text{ dom}} = 0.1 \text{ } \mu\text{m}$, $v = 1000$, $l = 8$, $D = 3$ und $f_S = 2.1$. Legende: Streubreite in der Notation $(\sigma_{r1}, \sigma_{r2}, \sigma_{L1}, \sigma_{L2})$.

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

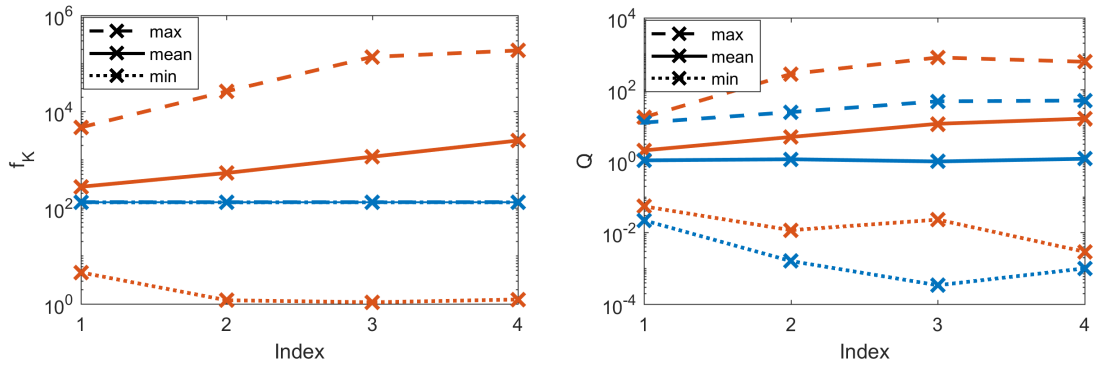


Abbildung 5.10: Variation des Porenbauchradius/Porenhalsradius Verhältnisses f_K (links) und des Aspektverhältnisses Q (rechts), für minimale, mittlere und maximale Werte, in Abhängigkeit von der Streuung der Porenradien (rot) und Porenlängen (blau). Netzwerk konstruiert anhand von dominanten Porenradien, mit den Parametern aus Abbildung 5.9 und der Parameterstreuung $(\sigma_{r1}, \sigma_{r2}, \sigma_{L1}, \sigma_{L2})$ mit $(i, i, 0, 0)$ für Porenradienstreuung (rot) und $(0, 0, i, i)$ für Porenlängenstreuung (blau). Index: i -te Simulation.

Im zweiten Schritt wurde der Referenzpunkt $(1,1,1,1)$ verwendet und die Variation der Streuung der Porenhäse und -radien untersucht, indem das Maß der Streuung für alle Parameter einzeln und in Kombination variiert wurde (Abbildung 5.11). Um die statistische Unsicherheit zu minimieren, wurden für die Extremfälle $(\sigma_{r,Li} = 4)$ zusätzlich große Netzwerke (≈ 30000 Knotenpunkte) berechnet (Abbildung 5.11, Zeile 4), deren korrespondierenden Porenradien und -längenverteilungen in Abbildung 5.12 gezeigt sind.

5.3. Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien

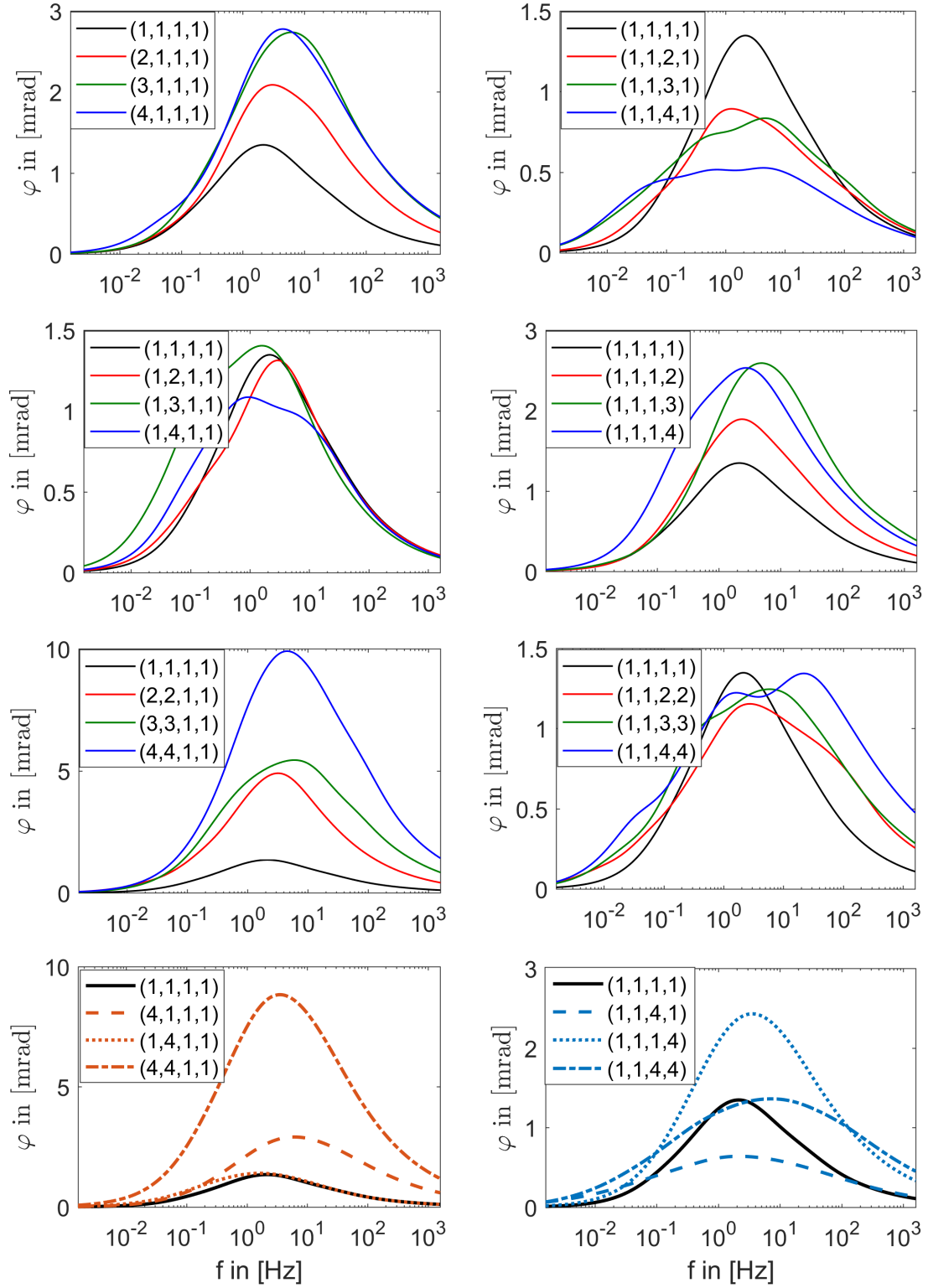


Abbildung 5.11: Phasenverschiebung φ in Abhängigkeit der Streuung der Porenradien (links) und der Porenlängen (rechts). Unterteilt in Variation der Streuung der Parameter des Porenbauches (1. Zeile), Porenhalses (2. Zeile), beider gemeinsam (3. Zeile) und Extrempunkte (4. Zeile). *Zeile 1-3*: Parameter aus Abbildung 5.9. *Zeile 4*: Große Netzwerke ($n = 29791$), mit den Parametern $l = 31$, $v = 32768$. Die zu Zeile 4 gehörenden Porenradien und -längenverteilungen sind in Abbildung 5.12 zu finden. Legende: Streubreite in der Notation ($\sigma_{r1}, \sigma_{r2}, \sigma_{L1}, \sigma_{L2}$).

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

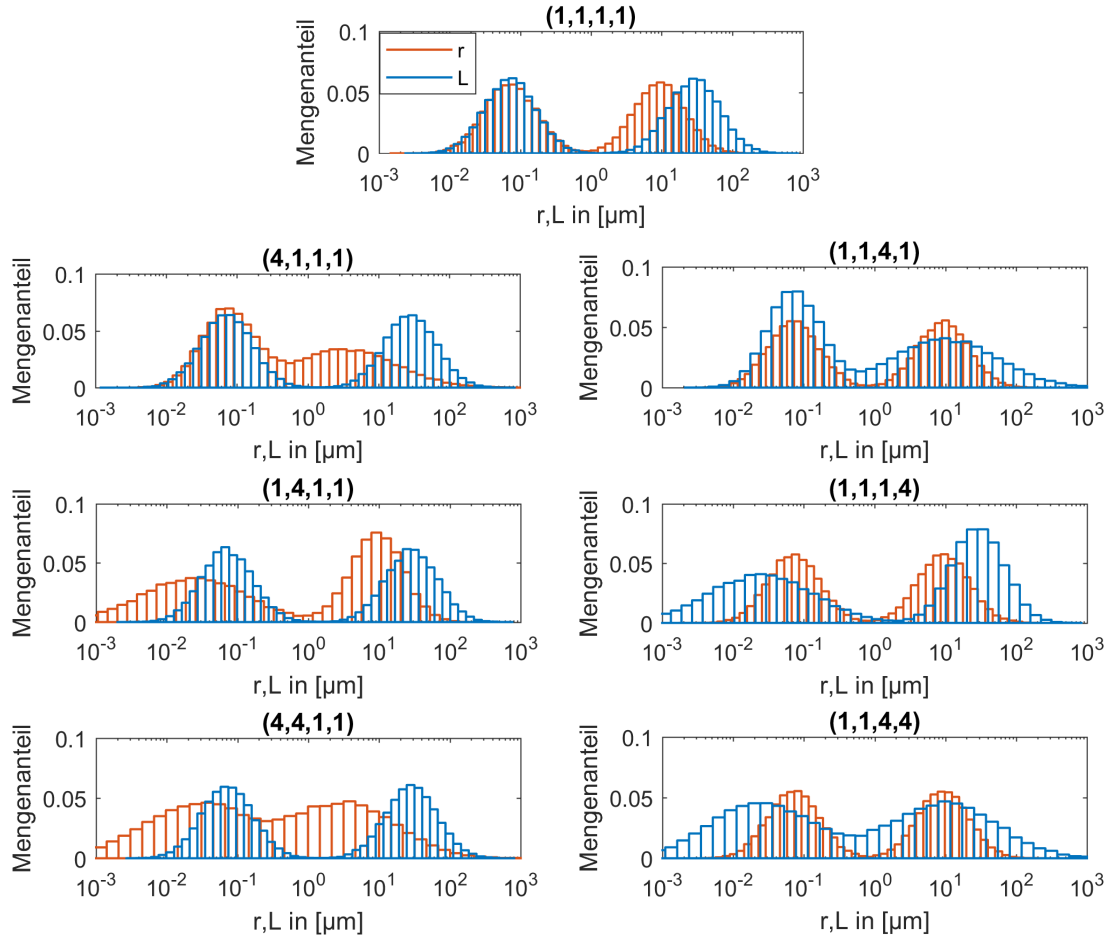


Abbildung 5.12: Porenradien und -längenverteilung anhand von dominanten Porenradien, für ein großes Netzwerk ($n = 29791$) mit den dominanten Porenradien und -längen aus Abbildung 5.9 sowie $l = 31$ und $v = 32768$. Aufgeteilt nach Streuung der Radien (links) und Längen (rechts) sowie dem Referenzpunkt (oben). Zugehörige SIP-Spektren sind in Abbildung 5.11, Zeile 4, zu finden. Legende: Streubreite in der Notation $(\sigma_{r1}, \sigma_{r2}, \sigma_{L1}, \sigma_{L2})$.

Die maximale Phasenverschiebung wird erreicht, wenn beide Porenradien breit gestreut werden (4,4,1,1). Wird nur der Porenbauchradius r_1 gestreut (4,1,1,1), so zeigt sich eine leichte Vergrößerung von φ_{\max} und eine Verbreiterung des Phasenpeaks. Eine Streuung des Porenhalsradius r_2 wirkt sich kaum auf φ_{\max} oder die Peakbreite aus. Bei den Relaxationszeiten τ_c zeigt sich in allen Fällen eine unterschiedlich stark ausgeprägte Verschiebung zu höheren Frequenzen. Bei der Variation der Porenlängen zeigt sich eine viel geringere Auswirkung auf φ_{\max} , wobei das größte φ_{\max} mit der Streuung von der Länge des Porenhalses und das niedrigste mit der Streuung der Länge des Porenbauches erfolgt. Für die Streuung von beiden Längen ergibt sich keine Veränderung von φ_{\max} .

5.3. Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien

Die in Kapitel 3.3.1 untersuchten Sensitivitäten für ein System im WP Regime zeigen, dass φ_{\max} stark von r_1 abhängt, weniger stark und zu gleichen Anteilen von L_1 und L_2 und kaum von r_2 , was sich in den Simulationsergebnissen widerspiegelt (Abbildung 5.11, Zeile 4). τ_c hängt stark von L_1 ab und zu gleichen Teilen schwach von r_1 und r_2 . Dieser Effekt lässt sich nur teilweise beobachten. Die Streuung von r_1 und von L_2 vermindert τ_c (Zeile 4: links, gestrichelte Linie und rechts, gepunktete Linie), während die Streuung von r_2 und L_1 keinen Effekt zeigt (Zeile 4: links, gepunktete Linie und rechts, gestrichelte Linie).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die maximale Phasenverschiebung φ_{\max} hauptsächlich durch die Streuung der Porenradien variiert werden kann und die Breite des Phasenpeaks durch die Streuung der Porenlängen. Ein sekundärer Effekt ist die Variation von τ_c in Abhängigkeit der Streuung von sowohl Porenradien als auch -längen. Sie hängt einerseits von den, aus den Regimen WP oder SNP folgenden, Sensitivitäten der Input-Parameter ab und andererseits davon, ob sich die Ausgangsgröße in einem linearen oder nicht-linearen Bereich bewegt. Dieser sekundäre Effekt ist schwer abzuschätzen, ist bei der richtigen Wahl der Parameterbereiche jedoch vernachlässigbar.

5.3.2. Simulation realer Materialien

Als nächstes wurde untersucht, ob das anhand von dominanten Porenradien erweiterte Netzwerkmodell die gemessenen petrophysikalischen und die aus SIP Messungen abgeleiteten Parameter (siehe Kapitel 4.4) gleichzeitig simulieren kann.

Im ersten Schritt wurde das 2-Zylinder-Modell (Kapitel 3) verwendet, um einen Ausgangspunkt für die Parameter des erweiterten Netzwerkmodells (Tabelle 5.3) abzuschätzen. Da f_s hauptsächlich die Porosität bestimmt, wurde als Ausgangswert der Wert aus Tabelle 4.3 übernommen. Um die restlichen geometrischen Größen festzulegen wurde ein Gleichungssystem für φ_{\max} und τ_c formuliert:

$$\begin{aligned}\varphi_{\max} &= \varphi_{\max}(r_1, r_2, L_1, L_2) \\ \tau_c &= \tau_c(r_1, r_2, L_1, L_2).\end{aligned}\tag{5.15}$$

Durch Festhalten von r_1 und r_2 und durch Vorgabe von φ_{\max} und τ_c kann das Gleichungssystem numerisch gelöst werden, um L_1 und L_2 zu erhalten. Die Lösung ist nicht exakt, sondern wird durch die Minimierung der Fehlerquadrate als eine Nä-

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

herung berechnet. Für φ_{\max} und τ_c wurden die gemessenen Werte der Sandsteine verwendet (Tabelle 5.2, Spalte BE und OK). Für r_1 wurden in guter Näherung die Werte der dominanten Porenradien $r_{1 \text{ dom}} = 14$ (BE) und $r_{1 \text{ dom}} = 3$ (OK) aus den MICP-Messungen genommen. Für die Porenhalsradien r_2 wurde ein Bereich von $1 - 100$ nm untersucht. Die beste Lösung von (5.15) ergaben die Werte $r_1 = 13$ μm , $r_2 = 0.0164$ μm , $L_1 = 85.783$ μm und $L_2 = 0.00442$ μm für BE sowie $r_1 = 3$ μm , $r_2 = 0.0085$ μm , $L_1 = 172.2$ μm und $L_2 = 0.043$ μm für OK. Der sehr kurze Porenhals $L_2 \ll r_2$ lässt sich als eine verschwindend dünne Kontaktstelle zwischen zwei Porenbäuchen interpretieren. Dieser Aspekt wurde bereits in Kapitel 5.2.1 im Zusammenhang mit MICP Messungen diskutiert, und wird in Kapitel 5.3.3 im Zusammenhang mit Aspektverhältnissen aus μ -CT Messungen wieder aufgegriffen.

Im zweiten Schritt wurden die so ermittelten Werte als Startparameter der dominanten Größen des erweiterten Netzwerkmodells angenommen ($r_{1 \text{ dom}} = 13$ μm , $r_{2 \text{ dom}} = 0.0164$ μm , $L_{1 \text{ dom}} = 172.2$ μm und $L_{2 \text{ dom}} = 0.043$ μm). Für die Streuparameter wurde zunächst $\sigma_{r1} = \sigma_{r2} = \sigma_{L1} = \sigma_{L2} = 1$ gewählt. Anschließend wurden die Parameter mit Hilfe der in der Parameterstudie erhaltenen Erkenntnisse verändert, um die gemessenen SIP Spektren optimal zu beschreiben. So wurde σ_{r2} und σ_{L1} vergrößert um den Phasenpeak zu verbreitern und $r_{1 \text{ dom}} = r_1$ und $r_{2 \text{ dom}} = r_2$ für ein optimales φ_{\max} auf einander abgestimmt. Die dominanten Längen $L_{1 \text{ dom}}$ und $L_{2 \text{ dom}}$ wurden variiert um ein optimales τ_c zu erreichen. Hierbei musste beachtet werden, dass $r_{1 \text{ dom}}$ und σ_{r1} stark durch die MICP-Daten vorgegeben sind.

Im dritten Schritt wurde die Porenradienverteilung an die gemessenen MICP-Daten angepasst. Aus den geometrischen Parametern lässt sich für jeden Porenradius das Volumen berechnen. Die kumulative Summierung aller Volumina führt zu einer der MICP-Daten ähnlichen Darstellung (Abbildung 5.13, oben). Diese Pseudo-MICP Berechnung entspricht nicht einer realen Messung (siehe Kapitel 5.2.1), sondern stellt nur eine Vergleichsmöglichkeit zu dieser dar. Die Variation von $r_{1 \text{ dom}}$ und σ_{r1} bestimmt, durch die großen Volumina der großen Porenradien, maßgeblich das Aussehen der Pseudo-MICP Kurve, als dass $r_{1 \text{ dom}}$ den Ort und σ_{r1} die Neigung des steilen Anstiegs des kumulierten Volumenanteils festlegt. Durch die Variation der anderen geometrischen Netzwerkparameter variiert die Kurve minimal, so dass sich für $r_{1 \text{ dom}}$ und σ_{r1} ein enger Bereich ergibt, in dem sie korrigiert werden müssen, um den Anstieg zu treffen.

5.3. Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien

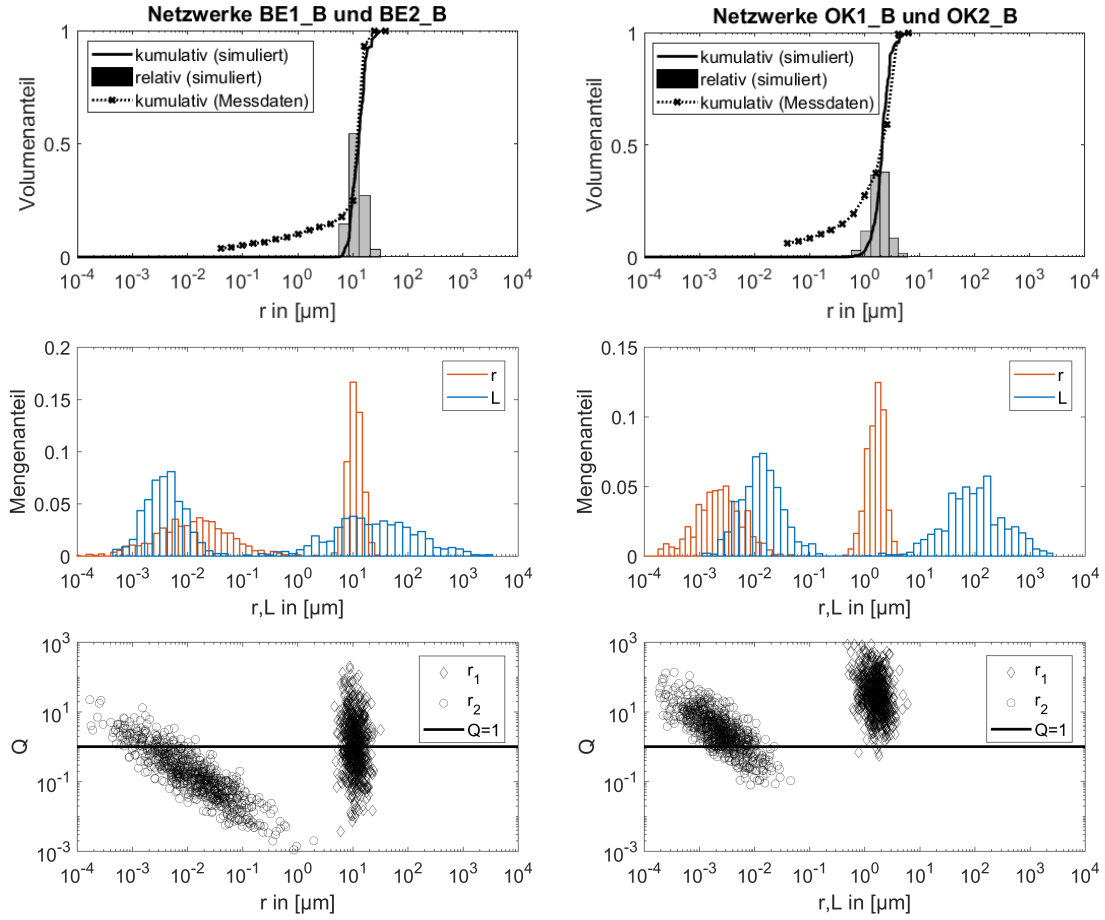


Abbildung 5.13: Gemessene MICP-Daten und Pseudo-MICP Berechnung (oben), Porenradien und -längenanteile (mittig) und Aspektverhältnisse (unten) der simulierten Netzwerke BE1_B und BE2_B sowie OK1_B und OK2_B, mit den Parametern aus Tabelle 5.4. Die Porenradien und -längenverteilungen für BE1_B und BE2_B und für OK1_B und OK2_B sind identisch.

Alle Werte der vier dominanten Größen und ihrer Streuung wurden unter der Randbedingung variiert, dass sich die resultierenden Porenverteilungen (Abbildung 5.13, mittig) im physikalisch sinnvollen Bereich bewegen ($\approx 1 \text{ \AA} - \approx 1 \text{ cm}$). Die sich durch diese manuelle iterative Anpassung (abwechselnde Ausführung von Schritt 2 und 3) ergebenden optimalen Parameter sowie die Simulationsergebnisse sind in Tabelle 5.4 unter BE1_B und BE1_B verzeichnet und die korrespondierenden SIP Spektren in Abbildung 5.14 (gestrichelte Linie).

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

Tabelle 5.4: Gemessene und simulierte charakteristische Parameter der untersuchten Sandsteine. *Spalte BE und OK*: Petrophysikalische Messdaten und aus SIP Messungen abgeleitete Parameter. *Spalten BE1_B-BE3_B und OK1_B-OK3_B*: Simulierte Netzwerke mit Porenverteilungen anhand von dominanten Porenradien, mit verwendeten Parametern (unten) und berechneten SIP und Petrophysik-Parametern (oben und mittig). Alle Simulationen wurden mit $D = 3$ getätigt.

Parameter	BE	BE1_B	BE2_B	BE3_B	OK	OK1_B	OK2_B	OK3_B
φ_{\max} [mrad]	10.290	5.4	10.7	10	23.400	34.88	25.5	24.2
τ_c [s]	0.43	0.63	0.36	0.63	1.738	1.21	1.31	1.52
ρ_{DC} [Ωm]	130.960	182.7	133.2	33.4	189.070	137.1	182.8	41.3
Φ [%]	21.42	22.7	22.7	22.6	16.34	16	16	16
S_{por} [$1/\mu\text{m}$]	3.360	0.177	0.177	0.169	7.800	1.03	1.03	1.02
Q_{\min}		0.001	0.001	0.001		0.08	0.08	0.02
Q_{\max}		202	202	2612		1460	1460	5120
Q_{mean}		2.9	2.9	3.4		40	40	40.5
$f_{K \min}$		4.79	4.79	1		35	35	8
$f_{K \max}$		1.08e5	1.08e5	4.8e5		3.03e4	3.03e4	7.4e4
$f_{K \text{ mean}}$		3071	3071	2907		1275	1275	1211
l		8	8	31		8	8	31
v		1000	1000	32768		1000	1000	32768
$r_{1 \text{ dom}}$ [μm]		11.5	11.5	11.5		1.7	1.7	1.7
$r_{2 \text{ dom}}$ [μm]		0.04	0.04	0.04		0.004	0.004	0.004
$L_{1 \text{ dom}}$ [μm]		128.68	128.68	128.68		220	220	220
$L_{2 \text{ dom}}$ [μm]		0.0058	0.0058	0.0058		0.019	0.019	0.019
σ_{r1}		0.3	0.3	0.3		0.4	0.4	0.4
σ_{r2}		3	3	3		1.3	1.3	1.3
σ_{L1}		5	5	5		2	2	2
σ_{L2}		1	1	1		1	1	1
f_S		2.1	2.1	2.1		2.5	2.5	2.5
f_Q		0.42	0.72	0.72		0.42	0	0

5.3. Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien

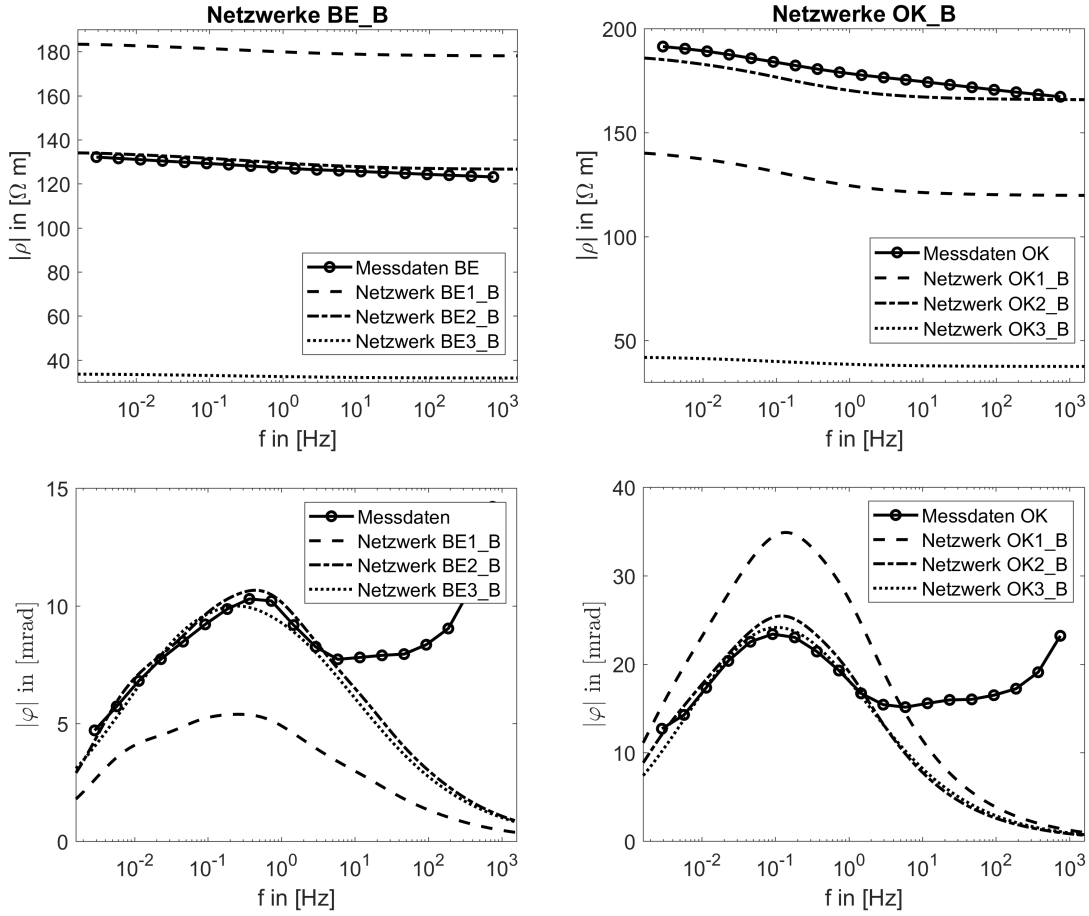


Abbildung 5.14: SIP-Spektren als spezifischer Widerstand ρ (oben) und Phasenverschiebung φ (unten) über der Frequenz $f = \omega/2\pi$ für Sandstein BE (links) und OK (rechts). Gemessene Spektren BE und OK sowie simulierte Spektren der Netzwerke BE1_B bis BE3_B und OK1_B bis OK3_B, anhand von dominanten Porenradien, mit den Parametern aus Tabelle 5.4.

Simulationsergebnisse:

Abbildung 5.14 (gestrichelte Linie) zeigt, dass τ_c für beide Sandsteine gut getroffen werden konnte, während ρ_{DC} für BE zu hoch ist ($\sim 180 \Omega \cdot m$) und für OK zu niedrig ($\sim 140 \Omega \cdot m$) sowie φ_{max} für BE zu niedrig ($\sim 5 \text{ mrad}$) und für OK zu hoch ($\sim 35 \text{ mrad}$). Die Porosität Φ konnte durch die Anpassung von f_F gut getroffen werden, während sich für die resultierende spezifische innere Oberfläche S_{por} für beide Sandsteine ein um ca. 1 Größenordnung zu kleiner Wert ergibt. Für die Aspektverhältnisse zeigen sich mittlere Werte von ≈ 3 (BE) und ≈ 40 (OK), wobei im Gegensatz zum ursprünglichen Modell (Kapitel 4.3) sich hier kurze Porenhäls ($Q = 0.001$ (BE) und $Q = 0.08$ (OK)) und lange Porenbäuche ($Q = 202$ (BE) und $Q = 1460$ (OK)) ergeben (Abbildung 5.13, unten). Die mittleren Porenbau-/hals Radien Verhältnisse erreichen Werte von mehreren Größenordnungen.

Idealer Fit der SIP-Spektren:

Optimale Ergebnisse für die SIP Parameter konnten erzielt werden, indem ein elektrolytischer Parameter, der Partitions-Koeffizient f_Q (Gleichung (3.5)) variiert wurde. Der ursprünglich nach Gleichung (3.16) berechnete Wert $f_Q = 0.415$ wurde für BE nach oben korrigiert ($f_Q = 0.72$) und für OK nach unten ($f_Q = 0$). Das ansonsten unveränderte Parameterset ist in Tabelle 5.4 unter BE2_B und OK2_B angegeben, wobei hier das selbe Netzwerk wie in BE1_B und OK1_B, ohne eine zufällige Neuverteilung der Poren, verwendet wurde, was zu selben petrophysikalischen Parametern führt. Die sich so ergebenden SIP Spektren (Abbildung 5.14, gepunktet-gestrichelte Linie) bilden φ_{\max} , τ_c und ρ_{DC} sowie die Phasenpeakbreite ideal ab.

Robustheit:

Um die Robustheit der Simulationen zu testen, wurden mit denselben geometrischen Parameter wie in BE2_B und OK2_B ein größeres Netzwerk ($n \approx 30000$ Knotenpunkte) mit $l = 31$ und $v = 32768$ berechnet. Das verwendete Parameterset und die Simulationsergebnisse sind in Tabelle 5.4 unter BE3_B und OK3_B angegeben und korrespondierenden SIP Spektren in Abbildung 5.14, (gepunktete Linie). Die Ergebnisse zeigen, dass φ_{\max} und τ_c robust gegenüber der Veränderung der Netzwerkkantenlänge l sind, ρ_{DC} jedoch mit l abnimmt. Die resultierenden petrophysikalischen Parameter zeigen eine Abweichung der Extremwerte von Q und f_K , welche sich jedoch in denselben Größenordnungen bewegen.

5.3.3. Diskussion der Simulationsergebnisse

Mit den in Tabelle 5.4 unter BE2_B und OK2_B aufgeführten Parametern lassen sich Netzwerke konstruieren, die für beide Sandsteine sowohl die abgeleiteten SIP Parameter (φ_{\max} , τ_c und ρ_{DC}) als auch den Verlauf der Spektren selbst ideal reproduzieren (Abbildung 5.14, gepunktet-gestrichelte Linie).

Petrophysikalische Parameter:

Die gemessene Porosität Φ konnte gut getroffen werden, während die spezifischen inneren Oberflächen S_{por} für beide Sandsteine als zu klein berechnet wurden. Ursache dafür ist die Art der Konstruktion des Netzwerkes anhand von dominanten Porenradien: Durch die Auswahl der Porenbäuche aus größeren Radien und der Porenhäule aus kleineren (Abbildung 5.13, mittig), wird gewährleistet, dass im Gegensatz zum

5.3. Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien

Ursprungsmodell (Kapitel 4.3) auch große Radien im Netzwerk vorkommen. Da aus dem 2-Zylinder-Modell jedoch folgt, dass im resultierenden Netzwerk genauso viele Porenbäuche wie Porenhälse vorkommen, nehmen die kleinen Porenradien einen signifikant kleineren Mengenanteil als die großen im Netzwerk ein. Dies führt zu einem niedrigeren S_{por} als im Ursprungsmodell, in dem dazu entgegengesetzt, zu wenige große Porenradien auftreten. Das Fehlen der kleinen Porenradien ist in der Pseudo-MICP Darstellung (Abbildung 5.13, oben) als der steile Abfall der Volumina auf Null unterhalb von $r \approx 5 \mu\text{m}$ (BE) und $r \approx 0.5 \mu\text{m}$ (OK) zu erkennen, während die gemessene MICP Kurve unterhalb dieser Werte Volumina zeigt.

Obwohl sich gemessene MICP-Daten nicht abschließend mit Pseudo-MICP Berechnungen vergleichen lassen, lässt sich diese Diskrepanz physikalisch erklären. In einem realen Material kommen „blinde“ Poren vor (Abbildung 5.15), die zwar durch das MICP Verfahren gemessen werden, die jedoch nicht an der Polarisierung oder der Leitfähigkeit beteiligt sind. Blinde Poren können als Rillen oder Einbuchtungen im Material verstanden werden, die allgemein hin als Oberflächenrauheit aufgefasst werden können. Aus dem Vergleich der gemessenen MICP Kurve mit der Pseudo-MICP Kurve lässt sich durch die Differenz beider Kurven im betreffenden Bereich der Prozentsatz abschätzen, der den blinden Poren zuzuordnen ist. Für BE ergibt das ca. 15-20 % und für OK ca. 25-30 %. Die angenommene größere Rauigkeit des OK Sandsteines im Vergleich zu BE ist konsistent mit dem gemessenen höheren Wert der spezifischen inneren Oberfläche ($S_{\text{por}} = 3.4$ (BE) gegen $S_{\text{por}} = 7.8$ (OK)). Eine erhöhte Rauigkeit von OK im Vergleich zu BE ist auch in den Rastertunnelmikroskop-Bildern zu erkennen, in denen der OK Sandstein eine größere Fragmentierung der Körner und eine großflächige erhöhte Oberflächenrauigkeit zeigt, während der BE Sandstein großflächige glatte Strukturen aufweist (Abbildung 4.7 und 4.8).

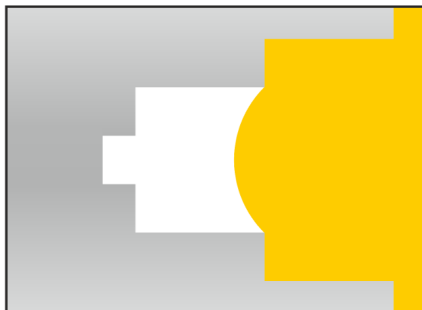


Abbildung 5.15: Schematische Darstellung einer blinden Pore bei einer MICP-Messung. Quecksilber (gelb) und Mineralmatrix (grau). Abbildung nach Lührs (2018).

Der Vergleich der Pseudo-MICP Berechnungen beider Erweiterungen des Netzwerkmodells und des Ursprungsmodells zeigt unterschiedliche Abdeckungen der Poren-

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

größen (Abbildung 5.16). Die Porenverteilung anhand von fraktaler Dimension (rot) beinhaltet die Annahme über ein konstantes Verhältnis f_K zwischen Porenbauch- und Porenhalsradien. Aufgrund des kleinen Wertes ($f_K \approx 20$) verschmelzen die Volumenanteile beider Radien in der Darstellung zu einem gemeinsamen Peak. Die Porenverteilung anhand der MICP-Anpassung (blau) kombiniert anhand des ganzen MICP Spektrums Porenbäuche und -hälse, deren Volumina sich aufgrund der steilen Mengenverteilung an den kleinsten Radien sammeln. Durch die Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien (grün) wird gewährleistet, dass auch große Porenradien im Netzwerk vorkommen. Durch die gleichen Anteile von Porenbäuchen und -radien ist der Anteil des Volumens der Porenbäuche jedoch sehr viel höher, was sich in einem Peak der Volumenverteilung bei den größeren Radien äußert. Während das Ursprungsmodell den Volumenanteil-Peak an der falschen Position produziert, können beide Modellerweiterungen einen Teil des gemessenen relativen Volumenverlaufs (schwarz) abdecken, wobei nur die Erweiterung anhand von dominanten Porenradien den in der Literatur verwendeten dominanten Porenradius adäquat wiedergibt.

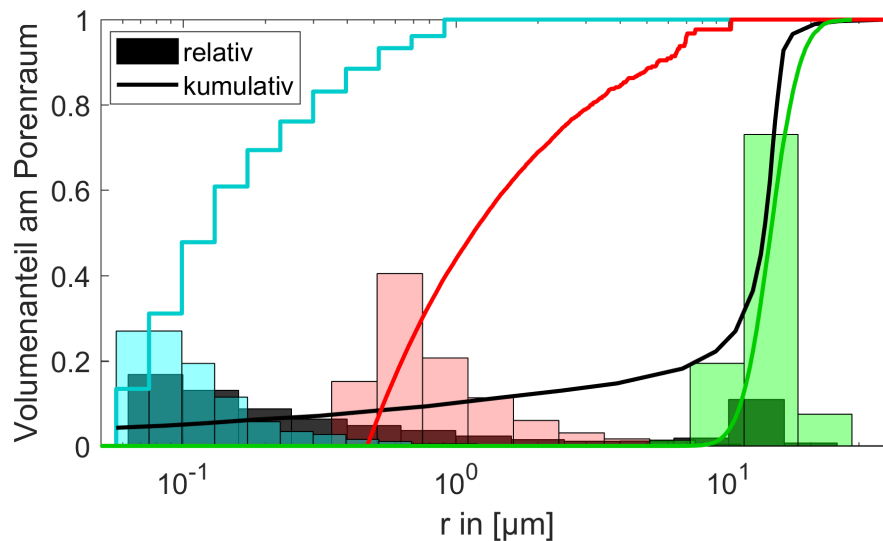


Abbildung 5.16: Exemplarischer Vergleich der gemessenen Porenvolumenverteilung (schwarz, Abbildung 4.9) mit simulierten Pseudo-MICP-Daten des Ursprungsmodells und der beiden Erweiterungen für den Sandstein BE: *Rot*: Porenverteilung anhand von fraktaler Dimension (Kapitel 4.3, BE1). *Blau*: Porenverteilung anhand von MICP-Daten-Anpassung (Kapitel 5.2, BE1_A). *Grün*: Porenverteilung anhand von dominanten Porenradien (Kapitel 5.3, BE1_B). Relative (Histogramme) und kumulative (Linien) Volumenanteile der Porenradien.

Partition-Koeffizient:

Die Anpassung des Partitions-Koeffizienten zeigt, dass für den Sandstein OK die Sternschicht vernachlässigt werden kann ($f_Q = 0$), während bei BE die Oberflächenleitfähigkeit durch eine starke Sternschicht ($f_Q = 0.72$) geprägt ist. Eine direkte Messung von f_Q ist nicht möglich. Stattdessen wird f_Q durch Modellrechnungen bestimmt und hängt von vielen Einflussfaktoren wie Ionenkonzentration, pH-Wert (Hördt et al., 2016) aber auch von Tongehalt und -art (Leroy and Revil, 2004) ab. Die Bedeutung und Abhängigkeit von f_Q ist, zum Stand dieser Arbeit, Gegenstand aktueller Forschung und lässt sich deshalb nicht abschließend bewerten.

Aspektverhältnisse:

Die resultierende Verteilung der Aspektverhältnisse Q weicht stark von der im Ursprungsmodell (Kapitel 4.3) angenommenen ab. Die dort getätigte Annahme, dass enge Poren größere Aspektverhältnisse aufweisen als weite, musste hier revidiert werden, um die SIP und petrophysikalischen Parameter anzupassen (Abbildung 5.13). In diesem Fall streuen die Werte für BE für enge und weite Poren in einem Bereich von ca. 0.001–3000, wobei für weite Poren näherungsweise $Q \approx 1$ und für enge Poren $Q < 1$ folgt. Mit diesen Werten lässt sich, analog zur MICP Interpretation (Kapitel 5.2.1), die enge Pore als ein vernachlässigbar kurzer Porenhals beschreiben und die weite Pore als der ausgedehnte Porenbauch. Für OK verschieben sich die mittleren Werte nach oben, was zu längeren Porenbäuchen und ausgedehnteren Porenhälsen führt.

Die Diskrepanz zu den μ -CT Daten (Abbildung 4.10) lässt sich durch die unterschiedliche Interpretation der Porenbäuche und -hälse erklären. Bei der μ -CT wird der Porenraum durch einen Wasserscheiden-Algorithmus in Segmente unterteilt, die dann durch verschiedene geometrische Objekte (üblicherweise Quader) angenähert werden können, woraus die Aspektverhältnisse berechnet werden (Abbildung 5.17). Die so ermittelten Aspektverhältnisse lassen sich auf zwei Arten interpretieren: Es wird nicht zwischen Porenhals und Porenbauch differenziert, woraus sich die in Abbildung 4.10 gezeigten Daten ergeben. Kleine Radien lassen sich dann, wie im ursprünglichen Modell, den Porenhälsen und große den Porenbäuchen zuordnen. Die andere Möglichkeit ist die Interpretation der μ -CT Daten als Poren, deren Porenhälse zu kurz und zu eng sind, um aufgelöst zu werden und die an den Schnittpunkten der Segmente liegen (z.B. in Abbildung 5.17, rechts im Koordinatenursprung). In diesem Fall können die aus dem erweiterten Netzwerkmodell resultierenden Aspektverhältnisse der Porenhälse Q_{\min} sowie die extremen Porenbauch/-hals Verhältnisse

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

f_K (Tabelle 5.4) erklärt werden.

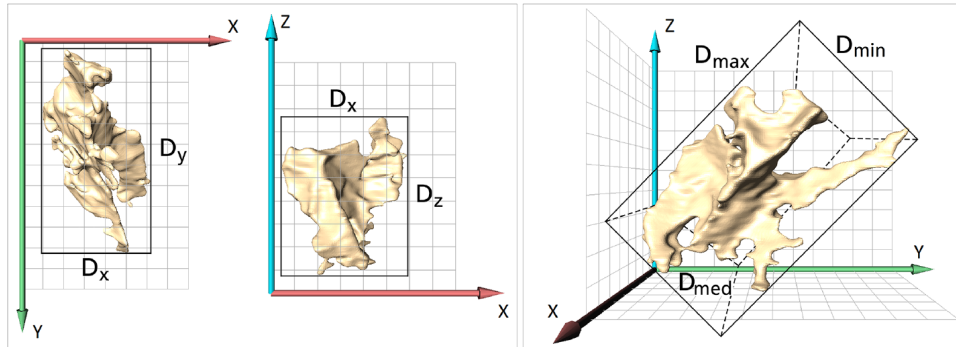


Abbildung 5.17: Unterteilung des Porenraums in Segmente und die Bestimmung der Aspektverhältnisse durch einen umliegenden Quader. Abbildung nach Halisch et al. (2016).

Spezifischer Widerstand:

Der Vergleich der Simulationen BE2_B und OK2_B mit BE3_B und OK3_B, welche mit denselben Parametern, jedoch für größere Netzwerke ($n \approx 30000$ Knoten), berechnet wurden, zeigt gleiche Werte von φ_{\max} , τ_c , Φ und S_{por} sowie vergleichbare Werte für Q und f_K . Im Gegensatz dazu fällt der spezifische Widerstand ρ_{DC} für beide Sandsteine um eine Größenordnung zu klein aus. Diese scheinbare Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Netzwerkgröße wird ausführlich in Kapitel 5.4 diskutiert.

5.4. Spezifischer Widerstand

Der in dieser Arbeit zum Vergleich mit realen Messdaten berechnete spezifische Netzwerkwiderstand berechnet sich aus der numerischen Lösung eines Netzwerkes, welches aus einzelnen Porenkombinationen besteht, für die der spezifische Widerstand nach (3.58) berechnet wurde. Diese Art der Berechnung führt, aufgrund von nicht definierter globaler Netzwerkgeometrie, zu einer Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Kantenlänge des Netzwerkes (Kapitel 5.3.2). Für die Berechnung der Phasenverschiebung (φ_{\max} und τ_c) zeigt sich hingegen keine Abhängigkeit. Das Netzwerkmodell lässt sich deshalb als ein statistisches Impedanzmodell klassifizieren. Die physikalisch korrekte Berechnung des spezifischen Widerstandes erfordert hingegen ein Modell, welches einer realen Netzwerkgeometrie unterliegt.

Im Vorfeld der Entwicklung eines geometrischen Modells zur Berechnung des spezifi-

schen Widerstandes, wurde anstatt der Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes von der Netzwerkkantenlänge l , die äquivalente Abhängigkeit des Realteils der Impedanz untersucht, welche in guter Näherung ($\varphi \ll 1$) einem ohmschen Widerstand R entspricht. Dazu wurden nicht-polarisierende und frequenzunabhängige Netzwerke erstellt, deren Porenkombinationen den Widerstand $R = 1 \, \Omega$ haben, wodurch sie einem elektrischen Widerstandsnetzwerk entsprechen, wie in Abbildung 5.18 dargestellt.

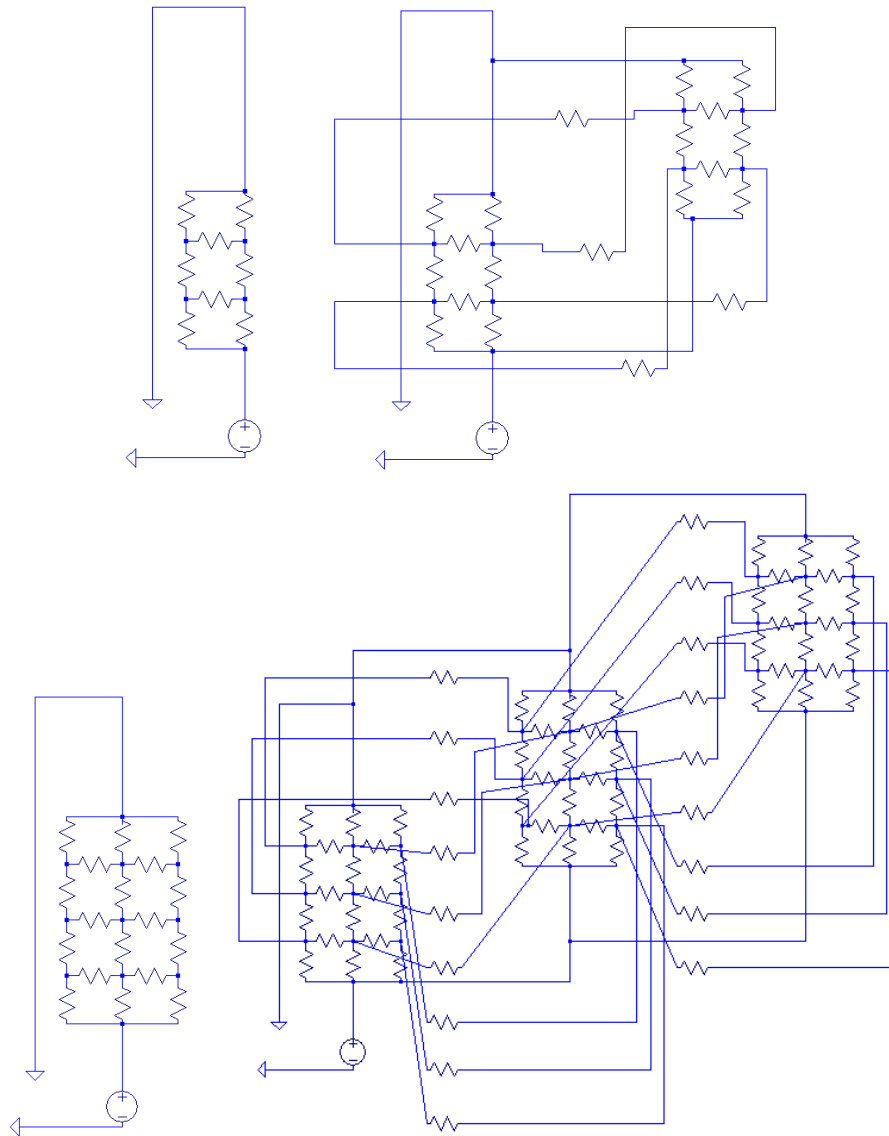


Abbildung 5.18: Exemplarische Schaltbilder von Widerstandsnetzwerken. *Oben:* $l = 2$ sowie $D = 2$ (links) und $D = 3$ (rechts). *Unten:* $l = 3$ sowie $D = 2$ (links) und $D = 3$ (rechts). Alle Widerstände mit $R_f = 1 \, \Omega$. Bilder erstellt mit LTspice®.

Zur Vereinfachung wird zunächst ein ähnliches Schaltungsschema betrachtet, bei dem die Querverbindungen und die Widerstände zu den Potentialknoten entfernt

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

wurden und welches nur noch aus parallelen Seriellschaltungen aus Widerständen $R_f = 1\ \Omega$ besteht (Abbildung 5.19, rechts). Die Abhängigkeit des Gesamtwiderstandes R des Netzwerkes zeigt ein grundlegend unterschiedliches Verhalten für $D = 2$ und $D = 3$. Für $D = 2$ wächst die Anzahl der hintereinander geschalteten Widerstände sowie die Anzahl der Parallelschaltungen mit l und es würde hier genau der Mittelwert der Einzelwiderstände als der Gesamtwiderstand $R = 1\ \Omega$ erwartet werden. Für $D = 3$ wächst bei der Vergleichsschaltung die Anzahl der Reihenschaltungen mit l , die Anzahl der Parallelschaltungen jedoch mit l^2 , wodurch sich eine $1/l$ Abhängigkeit von R ergibt und für ein unendlich großes Netzwerk folgt $R \rightarrow 0\ \Omega$.

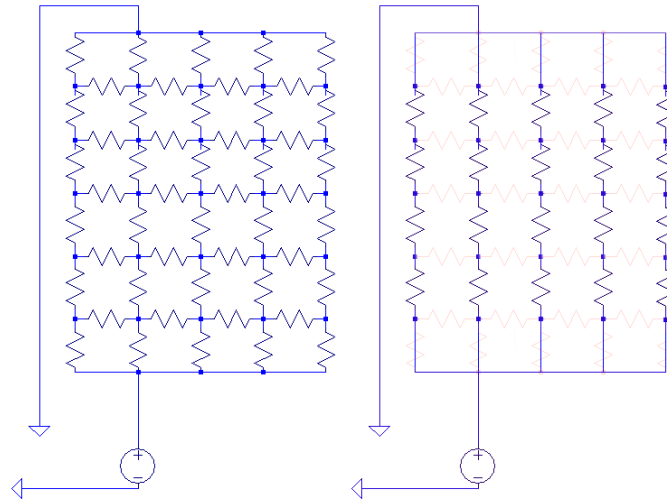


Abbildung 5.19: *Links:* Schaltbild eines Netzwerkmodells aus Widerständen $R_f = 1\ \Omega$ mit $l = 5$ und $D = 2$. *Rechts:* Vereinfachtes Vergleichsschaltbild, mit fehlenden Querverbindungen und fehlenden Widerständen zu den Potentialknoten. Bilder erstellt mit LTspice®.

Im Vergleich zum vereinfachten Bild (Abbildung 5.19, rechts) weist das Netzwerkmodell Querverbindungen und Verbindungen zu den Potentialknoten auf (Abbildung 5.19, links). Eine Auswertung des Verlaufes von R über l zeigt, dass für $D = 2$ der mittlere Wert $R = 1\ \Omega$ erst bei einem unendlich großen Netzwerk erreicht wird (Abbildung 5.20, links). Für $D = 3$ konvergiert R nicht gegen Null, sondern zu dem Wert $R = 0.017\ \Omega$ (Abbildung 5.20, rechts), da die Widerstände, die das Netzwerk mit den Potentialknoten verbinden, für $D = 3$ einen nicht verschwindenden Anteil am Gesamtwiderstand darstellen. In beiden Fällen lässt sich der Verlauf optimal (RMS = 0.999) durch ein Potenzgesetz der Form

$$R_{\text{fit}}(l) = al^b + c \quad (5.16)$$

anpassen, mit $a = 1, b = -1$ und $c = 1$ für $D = 2$ sowie $a = 1.794, b = -1.297$ und

$c = 0.017$ für $D = 3$. Hierbei ist zu beachten, dass in diesem Kapitel c für den Koeffizienten steht und nicht mehr wie bisher für den Netzwerkparameter aus $L = (cr)^d$.

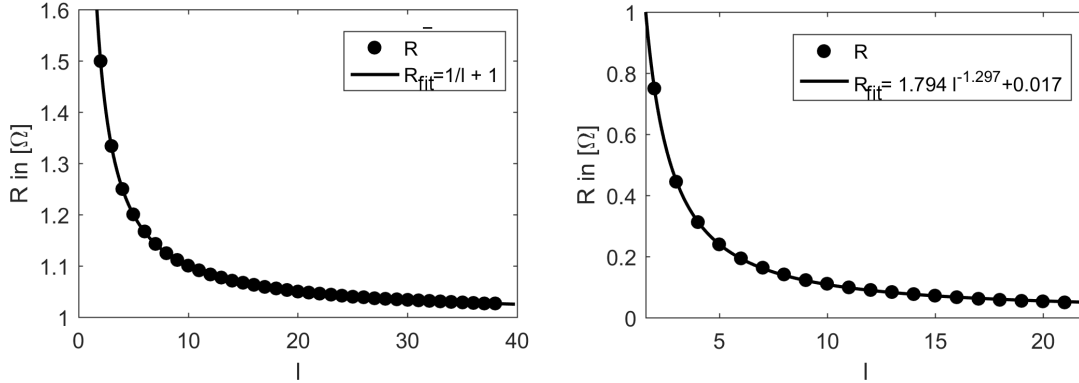


Abbildung 5.20: Widerstand R eines Netzwerkes mit $D = 2$ (links) und $D = 3$ (rechts) über der Netzwerkantenlänge l . Berechnete Werte (Punkt) und angepasste Potenzfunktionen $R_{\text{fit}}(l) = al^b + c$ (Linie).

Anhand des Verlaufs der Kurven aus Abbildung 5.20 lässt sich ein subjektiv hinreichend großes l bestimmen, welches einen Kompromiss zwischen der Steigung der Kurve und der Rechenzeit darstellt. Bei dem in den Simulationsrechnungen dieser Arbeit verwendeten Wert $l = 8$ ist ein hinreichender Grad der Konvergenz erreicht, ab dem die Steigung der Funktion einen Phasenübergang vollzieht.

5.4.1. Geometrisches Modell des spezifischen Widerstandes

Die Berechnung eines spezifischen Widerstandes des Netzwerkes ist nur für $D = 3$ sinnvoll und erfordert die Annahme einer Geometrie innerhalb des Netzwerkes. Das bisher betrachtete statistische Modell geht von äquidistant verteilten Knotenpunkten aus, zwischen denen sich Porenkombinationen unterschiedlicher Länge und Matrixzylinderfläche befinden (Abbildung 5.21, links). In dieser Formulierung ist der Abstand der Knotenpunkte nicht definiert, wobei die Marshall-Madden-Impedanz gerade für eine unendliche periodische Anordnung der Porenkombinationen definiert ist. Für die Berechnung des spezifischen Widerstandes ist jedoch die Kenntnis über die Fläche und Länge des Netzwerkmodells notwendig. Anders formuliert soll der spezifische Widerstand des Netzwerkes berechnet werden, indem die Fläche und der Abstand der um das Netzwerk angeordneten Potential-Platten definiert wird. Zu diesem Zweck wurden zwischen den Knotenpunkten zylindrische Einheitszellen ein-

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

geführt, deren Fläche \tilde{A} und Länge \tilde{L} gleich der Maße der größten im Netzwerk vorkommenden Porenkombinationen sind:

$$\tilde{A} = \max(A_f) \quad (5.17)$$

und

$$\tilde{L} = \max(L_f), \quad (5.18)$$

mit $L_f = L_{f1} + L_{f2}$ und $A = \max(A_{f1}, A_{f2})$. Bei der Berechnung der f -ten Einzelimpedanz nach (3.56) wird diese auf die Impedanz $\tilde{Z}_f(\omega)$ der Einheitszelle skaliert. Die Skalierung erfolgt ähnlich einer Parallelschaltung von Seriellimpedanzen aus $Z_f(\omega)$ (Abbildung 5.21, rechts), wobei hier jedoch keine Ganzzahligkeit vorausgesetzt wird:

$$\tilde{Z}_f(\omega) = Z_f(\omega) \tilde{F}_f, \quad (5.19)$$

mit

$$\tilde{F}_f = \frac{\tilde{L} A_f}{\tilde{A} L_f} \quad (5.20)$$

dem Skalierungsfaktor. Aus allen skalierten Impedanzen $\tilde{Z}_f(\omega)$ wird, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, die Netzwerkimpedanz $Z_{\text{net}}(\omega)$ berechnet. Die Einheitszellen unterteilen das Netzwerk in Netzwerkzellen mit der Kantenlänge $\tilde{L} + 2\sqrt{\frac{\tilde{A}}{\pi}}$ (Abbildung 5.21, rechts, blaue Zelle) und es folgt für die Kantenlänge L_{net} des Netzwerkes:

$$L_{\text{net}} = \left(\tilde{L} + 2\sqrt{\frac{\tilde{A}}{\pi}} \right) (l - 1). \quad (5.21)$$

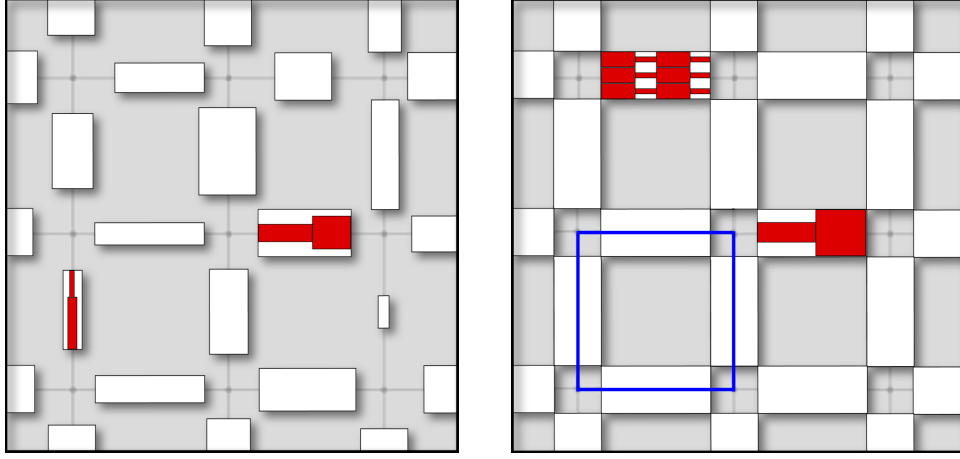


Abbildung 5.21: Schematische Darstellung des Netzwerkmodells. *Links*: Statistisches Modell. Jede Verbindung zwischen zwei Knoten stellt eine berechnete 2-Zylinder-Impedanz dar (rot), mit dem anhand vom umgebenden Matrixzylinder (weiß) berechneten spezifischen Widerstand. *Rechts*: Geometrisches Modell. Jede Verbindung zwischen zwei Knoten besteht aus einer Einheitszelle, deren Maße der größten Porenkombination entsprechen. Alle anderen Porenkombinationen werden auf die Größe der Einheitszelle skaliert. Blau: Netzwerkzelle mit Kantenlänge $\tilde{L} + 2\sqrt{\frac{\tilde{A}}{\pi}}$.

Die Berechnung des spezifischen Widerstandes $\rho_{\text{net}}(\omega)$ und der Porosität Φ des Netzwerkes erfolgt über die Netzwerkmaße durch

$$\rho_{\text{net}}(\omega) = Z_{\text{net}}(\omega)L_{\text{net}} \quad (5.22)$$

und

$$\Phi = \frac{\sum_{f=1}^m (\tilde{F}_f V_f)}{L_{\text{net}}^3}, \quad (5.23)$$

mit \tilde{F} dem Skalierungsfaktor aus (5.20).

Durch die Definition der Netzwerkzellen und durch die Verwendung von L_{net} zur Berechnung der Netzwerkantenlänge berücksichtigt das Modell bei der Berechnung des spezifischen Widerstandes (5.22) auch das sich zwischen den Einheitszellen befindende Mineralmatrixvolumina (Abbildung 5.21, Zwischenräume), wodurch das Modell als ein geometrisches Modell klassifiziert werden kann.

Das weiter oben für $D = 3$ untersuchte Verhalten des Gesamtwiderstandes R eines Netzwerkmodells aus gleichen Widerständen $R_f = 1$ lässt sich auf die Gleichstromimpedanz Z_{DC} des Netzwerkes übertragen:

$$Z_{\text{DC,fit}}(l) = al^b + c, \quad (5.24)$$

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

wobei mit $l \rightarrow \infty$ folgen muss $Z_{\text{DC}} \rightarrow c$, mit einem von den Einzelimpedanzen \tilde{Z}_f bestimmten Koeffizienten c . Mit (5.24) und mit (5.21) lässt sich der Verlauf des spezifischen Gleichstromwiderstandes ρ_{DC} durch eine Näherungsfunktion

$$\rho_{\text{DC,fit}}(l) = adl^{b+1} + cdl - d \quad (5.25)$$

anpassen, mit $d = \tilde{L} + \sqrt{\frac{\tilde{A}_s}{\pi}}$. Die Anpassungsfunktion (5.25) lässt sich alternativ durch eine Potenzfunktion der Form

$$\rho_{\text{DC,fit}}(l) = \hat{a}l^{\hat{b}} + \hat{c} \quad (5.26)$$

ersetzen.

5.4.2. Simulationsrechnungen

Beispiel-Simulationsrechnungen für $D = 3$ und den Bereich $l = 2, \dots, 31$ für die Netzwerke BE3 (Netzwerk anhand fraktaler Dimension) und BE3_B (Netzwerk anhand von dominanten Porenradien) bestätigen den zu erwarteten, dem Potenzgesetz (5.26) folgenden Verlauf für ρ_{DC} (Abbildung 5.22 und 5.23, oben). Durch die Konstruktion des Netzwerkes anhand der fraktalen Dimension, wobei sich die Poren in den kleineren Radien sammeln, konvergiert ρ_{DC} bei BE3 schneller als bei BE3_B, welches anhand von dominanten Porenradien konstruiert wurde, wobei die Poren aus Porenradien und -längen bestehen, die jeweils aus einer logarithmischen Normalverteilung ausgewählt werden. Die Größen φ_{max} , τ_c und S_{por} zeigen keine funktionelle Abhängigkeit von l , sondern nur ihr Streumaß, welches für BE3 schneller abnimmt als für BE3_B. Φ zeigt für beide Fälle eine deutliche funktionelle Abhängigkeit von l , welche sich jedoch nicht durch eine Potenz- oder Exponentialfunktion anpassen lässt. Ein subjektiv hinreichend konstanter Wert ist in beiden Fällen für $l > 10$ erreicht, wobei BE3_B generell ein höheres Streumaß aufweist als BE3.

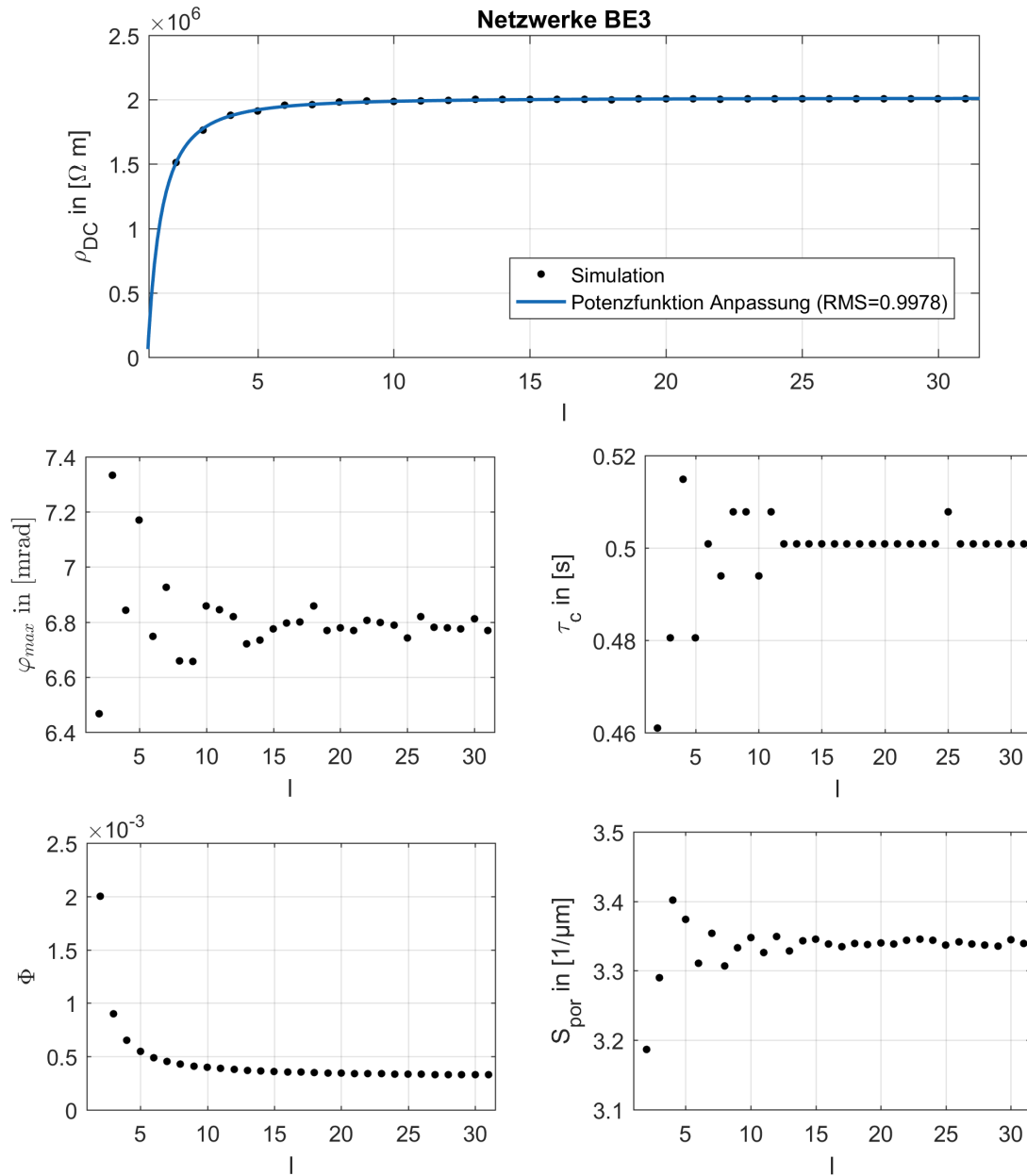


Abbildung 5.22: Makroskopische Parameter des Netzwerkes BE3 (Tabelle 4.3) über der Netzwerkkantenlänge l , berechnet mit dem geometrischen Modell. Spezifischer Widerstand ρ_{DC} und Porosität Φ berechnet nach (5.22) und (5.23). Anpassung von ρ_{DC} durch Funktion (5.26), mit den Koeffizienten $\hat{a} = -1.832 \cdot 10^6$, $\hat{b} = -1.864$ und $\hat{c} = 2.013 \cdot 10^6$.

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

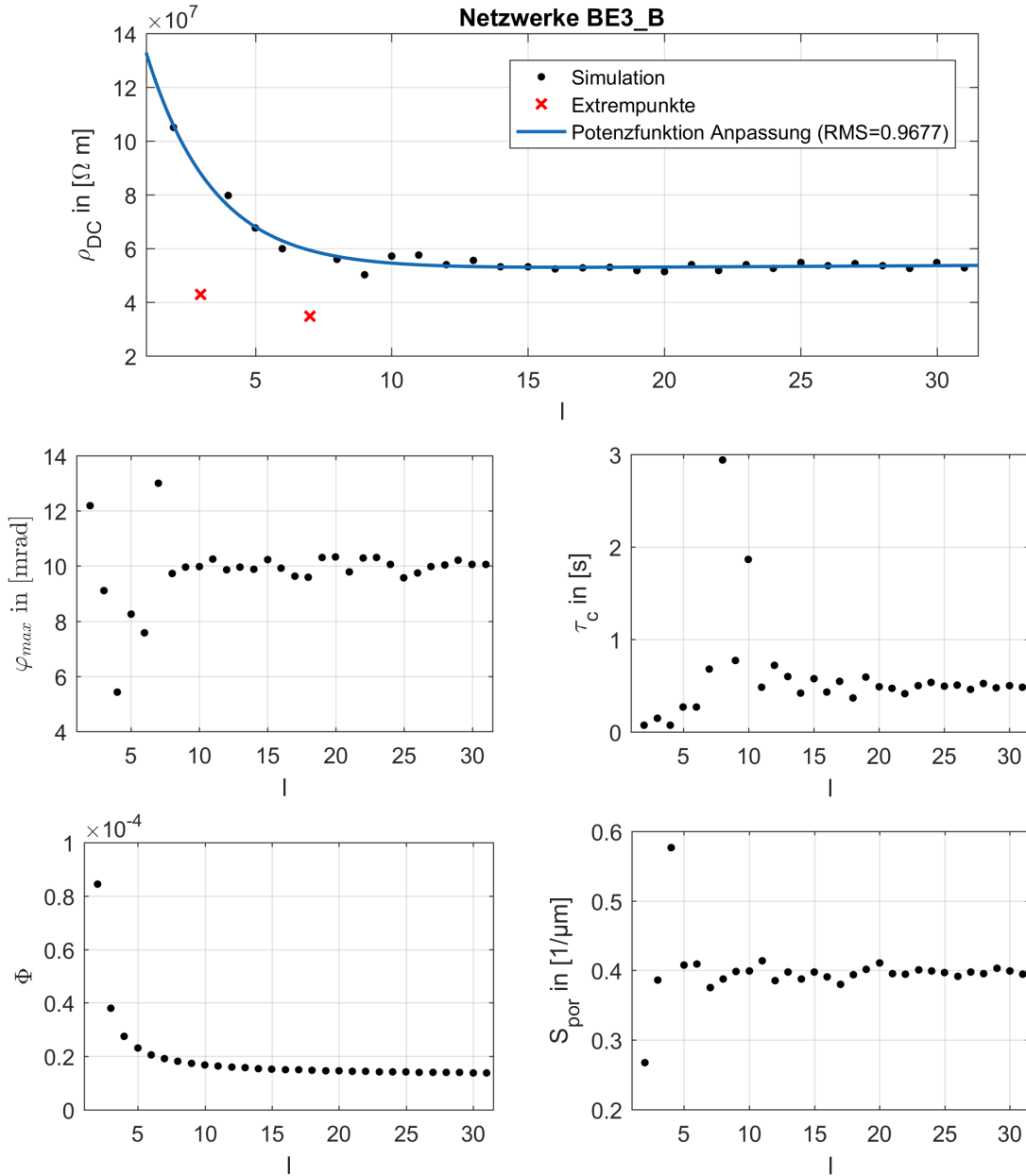


Abbildung 5.23: Makroskopische Parameter des Netzwerkes BE3_B (Tabelle 5.4) über der Netzwerkkantenlänge l , berechnet mit dem geometrischen Modell. Spezifischer Widerstand ρ_{DC} und Porosität Φ berechnet nach (5.22) und (5.23). Anpassung von ρ_{DC} durch Funktion (5.26), mit den Koeffizienten $\hat{a} = 1.488 \cdot 10^8$, $\hat{b} = -1.426$ und $\hat{c} = 5.11 \cdot 10^7$.

5.4.3. Diskussion der Simulationsergebnisse

Spezifische innere Oberfläche:

Die Skalierung (5.19) der Einzelimpedanzen auf die Einheitszellen lässt sich gleich-

setzen mit der Erhöhung der Anzahl der Porenkombinationen pro Verbindung zwischen den Knoten (Abbildung 5.21, rechts). Das führt zu einer Erhöhung des prozentualen Volumenanteils der kleinen Radien im Vergleich zu großen und die spezifische innere Oberfläche S_{por} wird vergrößert. Unter der Berücksichtigung der Skalierung ergibt sich für beide Fälle eine größere spezifische innere Oberfläche $S_{\text{por}} \approx 3.33 \text{ 1/}\mu\text{m}$ (BE3, Abbildung 5.22, rechts unten) und $S_{\text{por}} \approx 0.4 \text{ 1/}\mu\text{m}$ (BE3_B, Abbildung 5.23, rechts unten) im Vergleich zur ursprünglich berechneten: $S_{\text{por}} = 2.37 \text{ 1/}\mu\text{m}$ für BE3, nach der Neuformulierung von S_{por} in Kapitel 5.1 und $S_{\text{por}} \approx 0.16 \text{ 1/}\mu\text{m}$ für BE3_B (Tabelle 5.4).

Durch die Skalierung ändert sich auch die effektive Porenradienverteilung innerhalb des Netzwerkes. Der Effekt wird umso größer, je größer der Unterschied zwischen den kleinsten und den größten Radien ist. Das zeigt sich auch in der relativ kleinen Änderung von S_{por} bei BE3 (Clusterung der Radien), im Vergleich zu der Änderung bei BE3_B (konstruiert anhand von dominanten Porenradien).

Spezifischer Widerstand und Porosität:

Im Gegensatz zum statischen berücksichtigt das geometrische Modell bei der Berechnung des spezifischen Widerstandes (5.22) und der Porosität (5.23) die sich zwischen den Einheitszellen befindenden Mineralmatrixvolumina (Abbildung 5.21, Zwischenräume). Dies führt zu sehr hohen spezifischen Widerständen $\rho_{\text{DC}} \approx 2e6 \text{ }\Omega \text{ m}$ (BE3) und $\rho_{\text{DC}} \approx 5e7 \text{ }\Omega \text{ m}$ (BE3_B) und sehr niedrigen Porositäten $\Phi \approx 0.4 \text{ }\%$ (BE3) und $\Phi \approx 0.015 \text{ }\%$ (BE3_B). Zur Vergrößerung von Φ und Verkleinerung von ρ_{DC} muss das Volumen innerhalb des Netzwerkes größtmöglich mit Einheitszellen ausgefüllt werden. Das Volumen V_{NZ} einer Netzwerkzelle beträgt

$$V_{\text{NZ}} = (\tilde{L} + 2\tilde{r})^3, \quad (5.27)$$

mit \tilde{L} und \tilde{r} aus (5.18) und (5.21). Das in einer Netzwerkzelle eingeschlossene kumulierte Volumen der Einheitszellen beträgt

$$V_{\text{EZ}} = 3\tilde{L}\tilde{A}, \quad (5.28)$$

mit \tilde{A} aus (5.17). Mit (5.27) und (5.28) folgt die maximal mögliche Porosität $\Phi = V_{\text{EZ}}/V_{\text{NZ}} = 35 \text{ }\%$ bei einem Aspektverhältnis der Einheitszellen $Q_{\text{EZ}} = \tilde{L}/2\tilde{r} = 0.5$ (Abbildung 5.24). Die maximal mögliche Porosität kann nur erreicht werden, wenn die Einheitszellen maximal ausgefüllt sind ($r_1 = r_2 = \tilde{r}$). Für Aspektverhältnisse $Q_{\text{EZ}} > 100$, wie sie bei der Anpassung von τ_c oft gefordert werden, ist die Porosität,

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

berechnet nach dem geometrischen Modell, verschwindend gering.

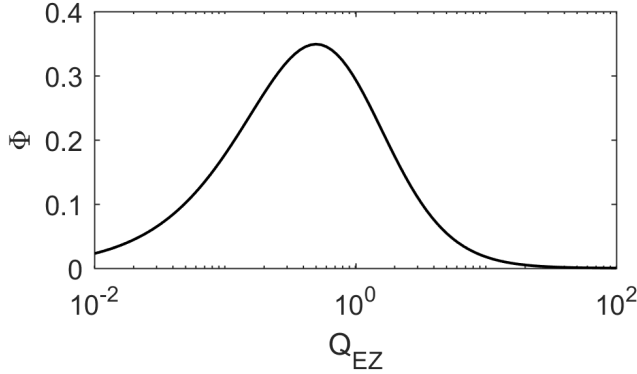


Abbildung 5.24: Porosität Φ des Netzwerkes, über dem Aspektverhältnis Q_{EZ} der Einheitszellen.

Alternatives geometrisches Modell des spezifischen Widerstandes:

Aufgrund der sich ergebenden sehr hohen spezifischen Widerstände und sehr niedrigen Porositäten (Abbildung 5.22 und 5.23) ist das beschriebene geometrische Modell des spezifischen Widerstandes nicht in der Lage die gemessenen Daten zu erklären. Eine alternative Beschreibung des spezifischen Widerstandes, ohne die Berücksichtigung des sich zwischen den Einheitszellen befindenden Volumens (siehe Abbildung 5.21, graue Zwischenräume) könnte hier Abhilfe schaffen und wird im Folgenden skizziert.

Die bei der Berechnung des spezifischen Widerstandes verwendete Gesamtlänge L_{net} und die verwendete Gesamtfläche A_{net} ergibt sich nur aus der den Längen und Flächen der sich zwischen den Potential-Platten befindenden, parallel zum Stromfluss angeordneten Einheitszellen:

$$L_{\text{net}} = \tilde{L}(l - 1) \quad (5.29)$$

und

$$A_{\text{net}} = l^2 \tilde{A}. \quad (5.30)$$

Für die Berechnung des spezifischen Widerstandes ρ_{net} folgt

$$\rho_{\text{net}}(\omega) = Z_{\text{net}}(\omega) \frac{A_{\text{net}}}{L_{\text{net}}}. \quad (5.31)$$

Eine beispielhafte Berechnung des SIP-Spektrums des Netzwerkes BE3_B (Tabelle 5.4) mit dem neu formulierten spezifischen Widerstand (5.31) ist in Abbildung 5.25 gegeben. Der spezifische Widerstand ist im Gegensatz zum ursprünglich vorgeschlagenen geometrischen Modell (5.22) hier deutlich geringer und befindet sich in der Größenordnung des gemessenen Wertes ($\approx 130 \Omega \text{ m}$). Eine genauere Anpas-

sung ist vermutlich durch Variation der Netzwerkparameter von BE3_B möglich. Die Phasenverschiebung hat sich, wie es zu erwarten ist, nicht zu der ursprünglichen (Abbildung 5.14) geändert. Durch die gleiche Skalierung (5.19) der Impedanzen auf Einheitszellen hat sich S_{por} ebenfalls nicht verändert.

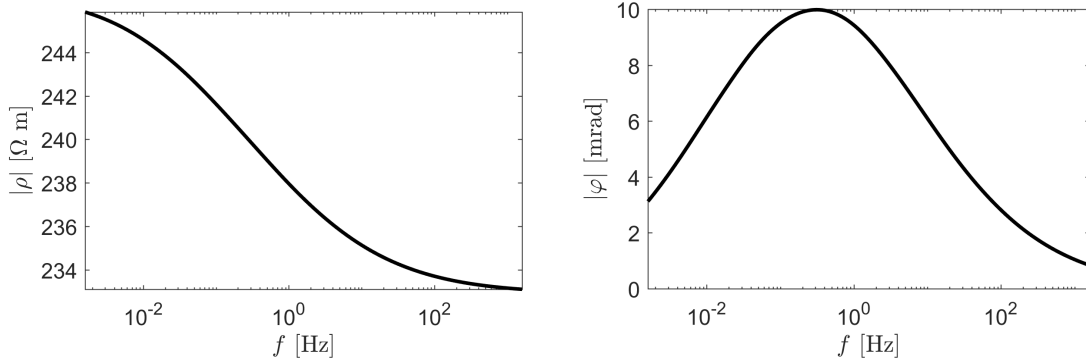


Abbildung 5.25: SIP-Spektrum des Netzwerkes BE3_B (Tabelle 5.4), mit berechnetem spezifischen Widerstand nach 5.31. Absoluter spezifischer Widerstand $|\rho|$ (links) und absolute Phasenverschiebung $|\varphi|$ (rechts).

Diese Formulierung der Berechnung des spezifischen Widerstandes berücksichtigt nicht die quer zum Stromfluss angeordneten Porenkombinationen, was eine geometrische Anordnung der Einheitszellen wie in Abbildung 5.21 unplausibel macht. Die Querverbindungs-poren müssen in diesem Fall eine undefinierte Lage innerhalb des simulierten Materials aufweisen und können zum Beispiel als sich durchschlängelnde Porenkanäle aufgefasst werden. Durch die nicht definierte Lage der Querverbindungs-poren kann dieser Alternativvorschlag der Berechnung des spezifischen Widerstandes als ein quasi-geometrisches Modell klassifiziert werden.

Auch führt die Nichtberücksichtigung der Querverbindungs-poren zu Problemen bei der Berechnung der Porosität, die als Verhältnis des Porenvolumens zum Gesamtvolumen V_{net} definiert ist:

$$\Phi = \frac{\sum_{f=1}^m (\tilde{F}_f V_f)}{V_{\text{net}}}, \quad (5.32)$$

mit

$$V_{\text{net}} = L_{\text{net}} A_{\text{net}}. \quad (5.33)$$

Da V_{net} die Querverbindungs-poren nicht berücksichtigt, $\sum_{f=1}^m (\tilde{F}_f V_f)$ jedoch über alle Poren gerechnet wird, sind für die Porosität Fälle mit $\Phi > 1$ möglich. Für das Beispielnetzwerk aus Abbildung 5.25 ergibt sich die Porosität, berechnet nach 5.32, zu $\Phi = 3.06$. Die Berechnung einer Porosität, ohne das Volumen der Querverbin-

5. Weiterentwicklung des Netzwerkmodells

dungsporen erscheint jedoch im Hinblick auf die gemessenen Porenvolumenverteilungen, die für die Konstruktion des Netzwerkes verwendet wurden, unplausibel.

Fazit:

Die ursprünglich vorgeschlagene Berechnung des spezifischen Widerstandes schon innerhalb der einzelnen Porenkombinationen führt zu guter Übereinstimmung der petrophysikalischen und geoelektrischen Parametern (siehe Abbildung 5.14). Die hier vorgeschlagene und physikalisch sinnvollere Berechnung des spezifischen Widerstandes über die Netzwerkmaße führt zu unrealistisch hohen spezifischen Widerständen und niedrigen Porositäten. Ein Alternativvorschlag, nach dem der spezifische Widerstand ohne die Berücksichtigung der Querverbindungs-poren berechnet wird, führt zu realistischen Ergebnissen (Abbildung 5.25), ist jedoch im Hinblick auf die Berechnung der Porosität nicht trivial und bedarf weiterer Untersuchung.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde ein neues Netzwerkmodell entwickelt, welches auf einem Membranpolarisationsmodell nach Marshall and Madden (1959) basiert und in der Lage ist, die SIP Antwort von porösen Medien, bei gleichzeitiger Einhaltung von petrophysikalischen Parametern (Porosität und spezifische innere Oberfläche) zu simulieren. Es basiert auf einem Netzwerk aus frequenzabhängigen Impedanzen, die anhand des 2-Zylinder-Modells, einer Weiterentwicklung des Marshall-Madden-Modells, für unterschiedliche Porenradial- und -längenkombinationen berechnet werden.

Im Vorfeld der Erweiterung des 2-Zylinder-Modells zu Netzwerken wurde dieses in mehreren Punkten überarbeitet. So wurde zum einen die Verallgemeinerung auf mehrwertige und asymmetrische Elektrolyte vorgenommen, indem sowohl das 2-Zylinder-Modell als auch das dem zugrunde liegende Marshall-Madden-Modell an signifikanten Stellen modifiziert wurden. Zum anderen wurde eine konzentrationsabhängige Ionenmobilität nach der Theorie von Chandra et al. (1999) eingearbeitet, um den erhöhten Ionenkonzentrationen an der Mineraloberfläche Rechnung zu tragen. Die Entwicklung eines Netzwerkmodells und die spätere Vergleichbarkeit mit realen Messungen erforderte es weiterhin, das 2-Zylinder-Modell in den richtigen Einheiten der Impedanz oder des spezifischen Widerstandes berechnen zu können. Hierzu wurde ein weiterer Zylinder hinzugefügt, der die ursprünglich fehlende Mineralmatrix beschreibt. Um das spätere Verhalten des Netzwerkmodells besser verstehen zu können, wurde eine Sensitivitätsanalyse am 2-Zylinder-Modell durchgeführt, welche im Wesentlichen das erwartete Verhalten der Parameter in den unterschiedlichen τ_c -Regimen bestätigen konnte. Die Vermutung von möglichen Äquivalenzen der betrachteten Input-Parametern, wie beispielhaft von Ionenmobilitäten und -

6. Zusammenfassung und Ausblick

konzentrationen, konnte durch einen Vergleich der Sensitivitätskoeffizienten erster Ordnung untereinander widerlegt werden.

Das Netzwerkmodell ist in der Lage, große Netzwerke von mehreren Tausend Knotenpunkten zu simulieren. Der resultierende große Parameterraum der geometrischen Parametern wurde auf eine untersuchbare Größe von 8 Netzwerkparametern reduziert. Durch die Justierung einiger der Netzwerkparameter können die petrophysikalischen Eigenschaften, wie die Porosität, die spezifische innere Oberfläche und die fraktale Dimension, welche aus MICP Messungen abgeleitet wird, eines realen Sandsteines abgebildet werden. Eine manuelle Variation der restlichen Netzwerkparameter erlaubt eine Anpassung der simulierten an die gemessenen SIP Spektren.

Die Simulation der in dieser Arbeit verwendeten zwei Sandsteine ergab eine gute qualitative Reproduktion der SIP Antwort, bei gleichzeitiger Einhaltung der petrophysikalischen Parametern. Hierbei wurde das Aspektverhältnis zwischen Porendurchmesser und -radius als konstant angenommen. Eine Verwendung von gemessenen μ -CT Daten, und der damit verbundenen radienabhängigen Aspektverhältnissen, erwies sich als schwierig. Es konnte entweder die maximale Phasenverschiebung oder die Relaxationszeit, aber nicht beides gleichzeitig angepasst werden.

Auf Grundlage der Simulationsergebnisse wurde im nächsten Schritt das Netzwerkmodell erweitert. Hierzu wurden die MICP Daten neu interpretiert. Im ersten Ansatz wurde die Ableitung einer fraktalen Dimension aus den Messdaten verworfen und stattdessen die gesamten Messdaten verwendet, welches zu keinen signifikanten Veränderung zum Ursprungsmodell führte. Im zweiten Ansatz wurden dominante Porenradien, wie sie oft in der Literatur verwendet werden, aus den MICP Messungen abgeleitet und anhand derer die Porenverteilung festgelegt. Mit den so konstruierten Netzwerken konnten, unter Anpassung des Partitions-Koeffizienten, die SIP Spektren quantitativ angepasst werden. Weiterhin wurde eine alternative Berechnung des spezifischen Widerstandes des Netzwerkes vorgestellt, welche das Netzwerkmodell in ein vollständig geometrisches Modell überführt.

Die Simulationen der realen Sandsteine zeigten, dass weitere Untersuchungen und Erweiterungen des Netzwerkmodells notwendig sind. So führt die alternative Berechnung des spezifischen Widerstandes zu extrem niedrigen Porositäten und hohen spezifischen Widerständen, welches in den großen Abständen zwischen den Porenkombinationen begründet liegt. Eine zu den orthogonalen verbundenen Knotenpunk-

ten alternative Netzwerkarchitektur oder ein alternatives geometrisches Modell des spezifischen Widerstandes, könnte hier zu einer signifikanten Verkleinerung der Zwischenräume, bei gleichzeitiger Beibehaltung der SIP Antwort und der spezifischen inneren Oberfläche führen.

Aus den drei vorgestellten Methoden zur Berechnung der Porenverteilung führt die anhand von dominanten Porenradien zu den besten Ergebnissen, im Sinne der gemeinsamen Anpassung von petrophysikalischen und geoelektrischen Parametern. Jedoch zeigt der Vergleich von berechneten pseudo-MICP Daten mit den gemessenen ein fehlendes Porenvolumen der kleineren Porenradien, welches zu einer niedrigen spezifischen inneren Oberfläche führt und als das Volumen der blinden, nicht am Polarisierungseffekt beteiligten, Poren interpretiert werden kann. Eine weitere Möglichkeit, dieses fehlende Volumen zu kompensieren ist die Kombination der Porenverteilung anhand von fraktaler Dimension und dominanten Porenradien. Ein solches Modell könnte die Vorteile beider Methoden vereinen und die gemessenen MICP Daten ideal beschreiben.

Ein großer limitierender Faktor bei den Simulationsrechnungen ist die Plausibilität der gemessenen und aus Messungen abgeleiteten geometrischen Parameter, wie z.B. der spezifischen inneren Oberfläche, der Porenradienverteilung und der Aspektverhältnisse. Die Messungen sind technisch bedingt in ihrer Auflösung begrenzt. Für plausiblere Aussagen der mit dem Netzwerkmodell durchführbaren Simulationen sind genauere Messungen der Porenstruktur im Nanometerbereich, bis hin zum physikalischen Minimum von 1 Å notwendig. Die in den Simulationsrechnungen getätigten Annahmen über die Verhältnisse der Porenhäse und -radien könnten mit neueren Ansätzen der Vermessung des Porenraumes durch Kernspinresonanz untersucht werden.

Das dem Netzwerkmodell zugrunde liegende 2-Zylinder-Modell kann an diversen Punkten überarbeitet werden. So kann die bei der Sensitivitätsanalyse aufgedeckte Asymmetrie der Ionenwertigkeiten- und mobilitäten bezüglich der Relaxationszeit behoben werden, indem das originale Marshall-Madden-Modell an den betreffenden Stellen erweitert wird. Die Genauigkeit der Berechnung der konzentrationsabhängigen Ionenmobilitäten kann erhöht werden, indem eine numerische Berechnung, anstatt der geschlossenen Form verwendet wird.

A. Anhang

A.1. Herleitung der umformulierten 2-Zylinder-Impedanz

In Kapitel 3.2.1 wird unter der Verwendung von

$$c_0 = c_{0p} z_p \quad (\text{A.1})$$

Bücker and Hördt (2013b) folgend, die folgende Umformung vorgenommen.

Die Marshall-Madden-Impedanz (2.16) ist gegeben als

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{L_1}{\mu_{p1} c_0 F} \left[t_{p1} + \frac{B}{A} t_{p2} + \frac{(S_2 - S_1)^2}{\frac{X_1(\omega) S_1}{(t_{p2})^2 t_{p1} \tanh X_1(\omega)} + \frac{A}{B} \frac{X_2(\omega) S_2}{(t_{p1})^2 t_{p2} \tanh X_2(\omega)}} \right], \quad (\text{A.2})$$

mit

$$X_i(\omega) = \sqrt{\frac{j\omega}{2D_{pi} t_{ni}}} \frac{L_i}{2} \quad (\text{A.3})$$

$$A = \frac{L_1}{L_2} \quad (\text{A.4})$$

$$B = \frac{D_{p1}}{D_{p2}} \quad (\text{A.5})$$

$$S_i = \frac{t_{ni}}{t_{pi}}, \quad (\text{A.6})$$

Die in (A.2) vorkommenden Terme A, B, S_i werden durch ihre vollen Ausdrücke ersetzt und die Zeitkonstanten

$$\tau_i = \frac{L_i^2}{8D_{pi} t_{ni}} \quad (\text{A.7})$$

aus (3.6) in (A.3) eingesetzt:

$$X_i(\omega) = \sqrt{j\omega\tau_i}. \quad (\text{A.8})$$

Mit der Beziehung $1/\tanh x = \coth x$ und mit (A.1) folgt

$$\begin{aligned} \hat{Z}(\omega) = & \frac{L_1}{\mu_{p1} F c_{0p} z_p} \left[t_{p1} + \frac{D_{p1} L_2}{D_{p2} L_1} t_{p2} \right. \\ & \left. + \frac{(t_{n2} t_{p1} - t_{n1} t_{p2})^2}{t_{n1} \sqrt{j\omega\tau_1} \coth \sqrt{j\omega\tau_1} + \frac{D_{p2} L_1}{D_{p1} L_2} t_{n2} \sqrt{j\omega\tau_2} \coth \sqrt{j\omega\tau_2}} \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

A. Anhang

Durch Faktorisieren von D_{p1}/L_1 erhält man

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{D_{p1}}{\mu_{p1} F c_{0p} z_p} \left[\frac{L_1}{D_{p1}} t_{p1} + \frac{L_2}{D_{p2}} t_{p2} + \frac{(t_{n2} t_{p1} - t_{n1} t_{p2})^2}{\frac{D_{p1}}{L_1} t_{n1} \sqrt{j\omega\tau_1} \coth \sqrt{j\omega\tau_1} + \frac{D_{p2}}{L_2} t_{n2} \sqrt{j\omega\tau_2} \coth \sqrt{j\omega\tau_2}} \right]. \quad (\text{A.10})$$

Das Einsetzen der allgemeinen Form des Diffusionskoeffizienten (3.23)

$$D_{ki} = \frac{\mu_{ki} k_B T}{z_k e} \quad (\text{A.11})$$

vor [] und Transportzahlen (3.24)

$$t_{ki} = \frac{z_k \mu_{ki} c_{0k}}{z_p \mu_{pi} c_{0p} + z_n \mu_{ni} c_{0n}} \quad (\text{A.12})$$

in den ersten beiden Termen in [], sowie (A.7) in den dritten Term, führt nach anschließender Umformung zu

$$\hat{Z}(\omega) = \frac{k_B T}{eF} \left[\frac{L_1}{D_{p1} G_p + D_{n1} G_n} + \frac{L_2}{D_{p2} G_p + D_{n2} G_n} + \frac{1}{G_p} \cdot \frac{8(t_{n2} t_{p1} - t_{n1} t_{p2})^2}{\frac{L_1}{\tau_1} \sqrt{j\omega\tau_1} \coth \sqrt{j\omega\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2} \sqrt{j\omega\tau_2} \coth \sqrt{j\omega\tau_2}} \right], \quad (\text{A.13})$$

mit der Abkürzung

$$G_k = c_{0k} z_k^2. \quad (\text{A.14})$$

Bei niedrigen Frequenzen $\omega \ll 1$ werden die Terme $\sqrt{j\omega\tau_i}$ und $\coth(\sqrt{j\omega\tau_i})$ zu 1 und (A.13) lässt sich umformulieren zu

$$\hat{Z}(\omega) = \hat{Z}_{\text{DC}} \left[1 - \eta_0 \left(1 - \frac{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}}{\frac{L_1}{\tau_1} \sqrt{j\omega\tau_1} \coth \sqrt{j\omega\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2} \sqrt{j\omega\tau_2} \coth \sqrt{j\omega\tau_2}} \right) \right], \quad (\text{A.15})$$

mit dem Gleichstrom-Grenzfall

$$\hat{Z}_{\text{DC}}(\omega \rightarrow 0) = \frac{k_B T}{eF} \left[\frac{L_1}{D_{p1} G_p + D_{n1} G_n} + \frac{L_2}{D_{p2} G_p + D_{n2} G_n} + \frac{m_0}{G_p} \right], \quad (\text{A.16})$$

und der Polarisierbarkeit

$$\eta_0 = \frac{k_B T}{eF} \frac{m_0}{G_p} \frac{1}{\hat{Z}_{\text{DC}}}, \quad (\text{A.17})$$

A.2. Herleitung der Normierung der Marshall-Madden-Impedanz

mit m_0 aus (3.10):

$$m_0 = \frac{8(t_{n2}t_{p1} - t_{n1}t_{p2})^2}{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}} \quad (\text{A.18})$$

Damit ist (3.31) gezeigt.

A.2. Herleitung der Normierung der Marshall-Madden-Impedanz

In Kapitel 3.2.3 wird der Normierungsfaktor $\frac{1}{A_1}$ hergeleitet, der verwendet wird, um die 2-Zylinder-Impedanz (3.7) auf die Einheit Ω zu bringen. Dazu wird die Normierungsbeziehung

$$\mu_{ki} = \mu_{0k} \frac{r_i^2}{r_1^2} \quad (\text{A.19})$$

in den Gleichstrom-Grenzfall (3.32) der 2-Zylinder-Impedanz

$$\hat{Z}_{\text{DC}}(\omega \rightarrow 0) = \frac{k_B T}{eF} \left[\frac{L_1}{D_{p1}G_p + D_{n1}G_n} + \frac{L_2}{D_{p2}G_p + D_{n2}G_n} + \frac{m_0}{G_p} \right], \quad (\text{A.20})$$

mit

$$m_0 = \frac{8(t_{n2}t_{p1} - t_{n1}t_{p2})^2}{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}} \quad (\text{A.21})$$

und

$$G_k = c_{0k} z_k^2, \quad (\text{A.22})$$

wie folgt eingesetzt.

Mit (A.19) werden die allgemeinen Formen der Diffusionskoeffizienten (3.23) und Transportzahlen (3.24) zu

$$D_{ki} = \frac{\mu_{0k} k_B T}{z_k e} \left(\frac{r_i^2}{r_1^2} \right) \quad (\text{A.23})$$

und

$$t_{ki} = \frac{z_k \mu_{0k} c_{0k}}{z_p \mu_{0p} c_{0p} + z_n \mu_{0n} c_{0n}} = t_k. \quad (\text{A.24})$$

A. Anhang

Mit (A.24) folgt sofort $m_0 = 0$. Das Einsetzen von (A.23) in (A.20) und Umformen führt zu

$$\begin{aligned}
 \hat{Z}_{\text{DC}} &= \frac{k_{\text{B}}T}{eF} \left[\frac{L_1}{\frac{\mu_{0p}k_{\text{B}}T}{z_p e} \left(\frac{r_1^2}{r_1^2} \right) G_{\text{p}} + \frac{\mu_{0n}k_{\text{B}}T}{z_n e} \left(\frac{r_1^2}{r_1^2} \right) G_{\text{n}}} + \frac{L_2}{\frac{\mu_{0p}k_{\text{B}}T}{z_p e} \left(\frac{r_2^2}{r_1^2} \right) G_{\text{p}} + \frac{\mu_{0n}k_{\text{B}}T}{z_n e} \left(\frac{r_2^2}{r_1^2} \right) G_{\text{n}}} \right] \\
 &= \frac{r_1^2}{F} \left[\frac{L_1}{\frac{\mu_{0p}}{z_p} r_1^2 G_{\text{p}} + \frac{\mu_{0n}}{z_n} r_1^2 G_{\text{n}}} + \frac{L_2}{\frac{\mu_{0p}}{z_p} r_2^2 G_{\text{p}} + \frac{\mu_{0n}}{z_n} r_2^2 G_{\text{n}}} \right] \\
 &= \frac{r_1^2}{F} \left[\frac{L_1}{r_1^2 \left(\frac{\mu_{0p}}{z_p} G_{\text{p}} + \frac{\mu_{0n}}{z_n} G_{\text{n}} \right)} + \frac{L_2}{r_2^2 \left(\frac{\mu_{0p}}{z_p} G_{\text{p}} + \frac{\mu_{0n}}{z_n} G_{\text{n}} \right)} \right] \\
 &= \frac{r_1^2}{F \left(\frac{\mu_{0p}}{z_p} G_{\text{p}} + \frac{\mu_{0n}}{z_n} G_{\text{n}} \right)} \left[\frac{L_1}{r_1^2} + \frac{L_2}{r_2^2} \right].
 \end{aligned} \tag{A.25}$$

Einsetzen von G_k führt zu

$$\hat{Z}_{\text{DC}} = \frac{r_1^2}{F (c_{0p} z_p \mu_{0p} + c_{0n} z_n \mu_{0n})} \left[\frac{L_1}{r_1^2} + \frac{L_2}{r_2^2} \right]. \tag{A.26}$$

Und mit $A_i = \pi r_i^2$ folgt:

$$\hat{Z}_{\text{DC}} = \frac{A_1}{F (c_{0p} z_p \mu_{0p} + c_{0n} z_n \mu_{0n})} \left[\frac{L_1}{A_1} + \frac{L_2}{A_2} \right]. \tag{A.27}$$

Damit ist (3.55) gezeigt.

A.3. Das erweiterte 2-Zylinder-Modell

Nachfolgend ist das Grundmodell zusammengefasst, welches im Kapitel 4 verwendet wird (Abbildung A.1), um Netzwerke zu erstellen.

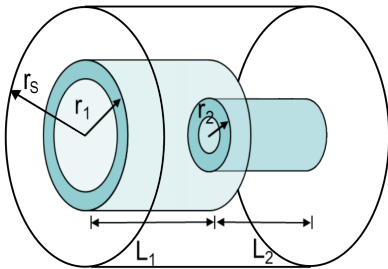


Abbildung A.1: Das 2-Zylinder-Modell, bestehend aus zwei Poren unterschiedlicher Radien r_1, r_2 und Längen L_1, L_2 , sowie einem umgebenden, nichtleitenden Mineralmatrix-Zylinder mit Radius r_s und Länge $L = L_1 + L_2$. Elektrische Doppelschicht auf der Innenoberfläche der Poren (blau). Abbildung nach Stebner et al. (2017).

Ausgangspunkt ist das 2-Zylinder-Modell von Bückner and Hördt (2013a), welches auf dem Originalmodell von Marshall and Madden (1959) basiert, in der Formulierung von Bückner and Hördt (2013b), Gleichung (3.7). Das 2-Zylinder-Modell wurde in dieser Arbeit um einige Möglichkeiten erweitert. Als Grundmodell, der in Kapitel 4 erstellten Netzwerke, wird die Impedanz

$$Z(\omega) = \frac{\hat{Z}(\omega)}{A_1}, \quad (\text{A.28})$$

oder der effektive spezifische Widerstand

$$\rho_{\text{eff}}(\omega) = Z(\omega) \cdot \frac{A_S}{L}, \quad (\text{A.29})$$

verwendet, mit $A_1 = \pi r_1^2$ der Querschnittfläche des Porenbauches und $A_S = \pi r_S^2$ der Querschnittfläche des umhüllenden Mineralmatrix-Zylinders. $\hat{Z}(\omega)$ ist die, auf mehrwertige und asymmetrische Elektrolyte erweiterte, 2-Zylinder-Impedanz (Gleichung 3.31)

$$\hat{Z}(\omega) = \hat{Z}_{\text{DC}} \left[1 - \eta_0 \left(1 - \frac{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}}{\frac{L_1}{\tau_1} \sqrt{j\omega\tau_1} \coth \sqrt{j\omega\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2} \sqrt{j\omega\tau_2} \coth \sqrt{j\omega\tau_2}} \right) \right], \quad (\text{A.30})$$

mit der Relaxationszeit

$$\tau_i = \frac{L_i^2}{8D_{pi}t_{ni}} \quad (\text{A.31})$$

und mit dem Gleichstrom-Grenzfall

$$\hat{Z}_{\text{DC}}(\omega \rightarrow 0) = \frac{k_B T}{eF} \left[\frac{L_1}{D_{p1}G_p + D_{n1}G_n} + \frac{L_2}{D_{p2}G_p + D_{n2}G_n} + \frac{m_0}{G_p} \right], \quad (\text{A.32})$$

der Polarisierbarkeit

$$\eta_0 = \frac{k_B T}{eF} \frac{m_0}{G_p} \frac{1}{\hat{Z}_{\text{DC}}}, \quad (\text{A.33})$$

sowie den Abkürzungen

$$m_0 = \frac{8(t_{n2}t_{p1} - t_{n1}t_{p2})^2}{\frac{L_1}{\tau_1} + \frac{L_2}{\tau_2}} \quad (\text{A.34})$$

und

$$G_k = c_{0k}z_k^2. \quad (\text{A.35})$$

Die Konzentrationen c_{0k} der Ionen im freien Elektrolyt werden aus der Anfangskon-

A. Anhang

zentration c_0 (3.25) des undissoziierten Moleküls berechnet zu

$$\begin{aligned} c_{0p} &= c_0 \cdot z_n / \min(z_p, z_n) \\ c_{0n} &= c_0 \cdot z_p / \min(z_p, z_n). \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

Hierbei werden die allgemeinen Formen der Diffusionskoeffizienten (3.23) und Transportzahlen (3.24)

$$D_{ki} = \frac{\mu_{ki} k_B T}{z_k e} \quad (\text{A.37})$$

und

$$t_{ki} = \frac{z_k \mu_{ki} c_{0k}}{z_p \mu_{pi} c_{0p} + z_n \mu_{ni} c_{0n}} \quad (\text{A.38})$$

verwendet. μ_{ki} wird nach (3.49) berechnet zu

$$\mu_{ki} = \tilde{b}_{ki}, \quad (\text{A.39})$$

mit der Sternschichtkorrektur

$$\begin{aligned} \tilde{b}_{pi} &= \frac{\bar{b}_{pi} - \bar{\mu}_{pi} f_Q (r_i^2 / r_1^2)}{1 - f_Q}, \quad \tilde{b}_{ni} = \bar{b}_{ni} \quad (\text{für negativ geladene Oberflächen}) \\ \tilde{b}_{ni} &= \frac{\bar{b}_{ni} - \bar{\mu}_{ni} f_Q (r_i^2 / r_1^2)}{1 - f_Q}, \quad \tilde{b}_{pi} = \bar{b}_{pi} \quad (\text{für positiv geladene Oberflächen}), \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

mit

$$\bar{\mu}_{ki} = \frac{2}{r_i^2} \int_0^{r_i} \mu_{0k}(c_{ki}(r)) r dr \quad (\text{A.41})$$

und der Mittelung über dem Porenquerschnitt, mit anschließender Normierung auf r_1^2 :

$$\bar{b}_{ki} = \frac{2}{c_{0k} r_1^2} \int_0^{r_i} \mu_{0k}(c_{ki}(r)) c_{ki}(r) r dr. \quad (\text{A.42})$$

Hierbei berechnen sich die konzentrationsabhängigen Ionenmobilitäten $\mu_{0k}(c_k)$ nach (3.47) zu

$$\mu_{0k}(c_k) = \frac{\Lambda_k(c_k)}{e N_A}. \quad (\text{A.43})$$

und die radienabhängigen Konzentrationen $c_{ki}(r)$ nach (3.37) zu

$$\begin{aligned} c_{pi}(r) &= c_{0p} \exp\left(-\frac{e\varphi_i(r)}{k_B T}\right) \\ c_{ni}(r) &= c_{0n} \exp\left(+\frac{e\varphi_i(r)}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (\text{A.44})$$

mit dem Potential (3.4) der diffusen Schicht

$$\varphi_i(r) = \zeta \frac{J_0(j\kappa r)}{J_0(j\kappa r_i)}, \quad (\text{A.45})$$

und $1/\kappa = \lambda_D$ der inversen Debyelänge

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 N_A e^2 I_c}}, \quad (\text{A.46})$$

mit der Ionenstärke $I_c = 0.5(c_{0p}z_p^2 + c_{0n}z_n^2)$.

Die konzentrationsabhängige molare Leitfähigkeit Λ_k berechnet sich nach der selbst-konsistenten Gleichung (3.45) zu

$$\Lambda_k(c_k) = \Lambda_{0k} - \left(\frac{\sqrt{2\pi N_A} (z_k e)^2 F}{3\pi \eta (\epsilon k_B T)^{\frac{1}{2}}} + \frac{\sqrt{2\pi N_A} (z_k e)^3}{3(\epsilon k_B T)^{\frac{3}{2}}} w_{\text{Ch},k} \Lambda_{0k} \right) \sqrt{c_k}, \quad (\text{A.47})$$

mit, $\epsilon = 4\pi\epsilon_r\epsilon_0$ und

$$w_{\text{Ch},k} = \frac{1}{2\pi} \left(1 - \left(\frac{1}{2} \sum_j \frac{\Lambda_k}{(\Lambda_k + \Lambda_j)} \right)^2 \right). \quad (\text{A.48})$$

Optional kann die Konzentrationsabhängigkeit der Ionenmobilität weggelassen werden. Dann wird statt (A.47)

$$\Lambda_k(c_k) = \Lambda_{0k} \quad (\text{A.49})$$

verwendet und die Ionenmobilität geht über zu

$$\mu_{0k}(c_{ki}) = \mu_{0k} = \frac{\Lambda_{0k}}{e N_A} = \text{konst.} \quad (\text{A.50})$$

Für einwertige Elektrolyte und Silikat-Mineraloberflächen kann das Zeta-Potential ζ und der Partitions-Koeffizient f_D nach Bielefeld (2014) in Abhängigkeit von der Konzentration $\hat{c}_0 = c_0/1000$ berechnet werden zu (3.11 und 3.16):

$$\zeta(\hat{c}_0, pH, T) = (0.017 \cdot (T - 273.15) + 0.57) \cdot \frac{M(\hat{c}_0)}{2} (\tanh(b(\hat{c}_0) \cdot pH + d(\hat{c}_0)) - 1) \quad (\text{A.51})$$

mit der Temperaturabhängigkeit nach Revil et al. (1999) und den konzentrations-

A. Anhang

abhängigen Koeffizienten

$$M(\hat{c}_0) = -0.00650646 \cdot \hat{c}_0^{-0.737038-0.0459415 \cdot \ln(\hat{c}_0)} \quad (\text{A.52})$$

$$b(\hat{c}_0) = -0.51982 + 0.040603 \cdot \ln(\hat{c}_0) + 0.0043671 \cdot \ln(\hat{c}_0)^2 \quad (\text{A.53})$$

$$d(\hat{c}_0) = 3.21781 - 0.182384 \cdot \ln(\hat{c}_0) - 0.0236443 \cdot \ln(\hat{c}_0)^2, \quad (\text{A.54})$$

mit $\hat{c}_0 = c_0/1000$ (in mol/L).

Für den Partitions-Koeffizienten f_Q gilt:

$$f_Q(\hat{c}_0, pH) = a(\hat{c}_0) \cdot \operatorname{arcsinh}(b(\hat{c}_0) \cdot pH + c(\hat{c}_0)) + d(\hat{c}_0) \quad (\text{A.55})$$

mit den konzentrationsabhängigen Koeffizienten

$$a(\hat{c}_0) = -0.0002 - 0.0156 \cdot \ln(\hat{c}_0) + 0.01 \cdot \ln(\hat{c}_0)^2 + 0.0014 \cdot \ln(\hat{c}_0)^3 \quad (\text{A.56})$$

$$b(\hat{c}_0) = 0.735 \cdot \hat{c}_0^{-0.13} \quad (\text{A.57})$$

$$c(\hat{c}_0) = -3.89 - 0.868 \cdot \hat{c}_0^{-0.333} \quad (\text{A.58})$$

$$d(\hat{c}_0) = -0.009 + 0.635 \cdot \operatorname{asec}(1.19 + 8.74 \cdot \hat{c}_0). \quad (\text{A.59})$$

Der Parameterraum des Grundmodells ist in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Tabelle A.1: Zusammenfassung der geometrischen (oben) und elektrolytischen (mitig) Parameter des Grundmodells. Mit i für Porenbauch ($i = 1$) und Porenhals ($i = 2$) und mit k für Kationen ($k = p$) und Anionen ($k = n$). Optionale Parameter (unten). Mit ** markierte Parameter können optional unter der Verwendung von pH (A.51 und A.55) berechnet werden. Dynamische Viskosität η^{***} wird nicht benötigt, wenn konzentrationsunabhängige Ionenmobilität verwendet wird (A.50). Radius des umgebenden Matrixzylinders wird nicht benötigt, wenn $Z(\omega)$ anstatt ρ_{eff} berechnet wird (A.28).

Symbol	Einheit	Beschreibung
L_i	m	Länge der Pore
r_i	m	Radius der Pore
r_S	m	Radius des umgebenden Matrixzylinders*
Λ_{0k}	Sm^2/mol	Molare Grenzleitfähigkeit im freien Elektrolyt
z_k	-	Ionenwertigkeit
c_0	mol/m^3	Ionenkonzentration des undissoziierten Moleküls im freien Elektrolyt
T	K	Temperatur des Fluids
ϵ_r	-	Relative Permittivität des Fluids
ζ	V	Zeta-Potential**
f_Q	-	Partitions-Koeffizient**
pH	-	pH-Wert
η	Ns/m^2	dynamische Viskosität des Fluids***

A.4. Herleitung der Matrixgleichung des Netzwerkes

In Kapitel 4 wurde für ein Netzwerk mit $l = 3$ und $D = 2$ ($n = 9$) das Gleichungssystem (4.5) in der Matrixschreibweise (4.4) aufgestellt.

Ausgehend von dem Kirchhoff'schen Gesetz (4.3) wird ein Gleichungssystem, bestehend aus 9 Gleichungen, mit $\sigma_{gh} = \sigma_{hg}$ formuliert:

$$\begin{aligned}
 \sum_h \sigma_{1h}(\omega) (\hat{V}_1 - \hat{V}_h) &= 0 \\
 \sum_h \sigma_{2h}(\omega) (\hat{V}_2 - \hat{V}_h) &= 0 \\
 \sum_h \sigma_{3h}(\omega) (\hat{V}_3 - \hat{V}_h) &= 0 \\
 \sum_h \sigma_{4h}(\omega) (\hat{V}_4 - \hat{V}_h) &= 0 \\
 \sum_h \sigma_{5h}(\omega) (\hat{V}_5 - \hat{V}_h) &= 0 \\
 \sum_h \sigma_{6h}(\omega) (\hat{V}_6 - \hat{V}_h) &= 0 \\
 \sum_h \sigma_{7h}(\omega) (\hat{V}_7 - \hat{V}_h) &= 0 \\
 \sum_h \sigma_{8h}(\omega) (\hat{V}_8 - \hat{V}_h) &= 0 \\
 \sum_h \sigma_{9h}(\omega) (\hat{V}_9 - \hat{V}_h) &= 0.
 \end{aligned} \tag{A.60}$$

Im zweiten Schritt werden die Summenformeln ausgeschrieben:

A.4. Herleitung der Matrixgleichung des Netzwerkes

$$\begin{aligned}
& \sigma_{1a}(V_1 - V_a) + \sigma_{12}(V_1 - V_2) + \sigma_{14}(V_1 - V_4) = 0 \\
& \sigma_{2b}(V_2 - V_b) + \sigma_{23}(V_2 - V_3) + \sigma_{25}(V_2 - V_5) + \sigma_{21}(V_2 - V_1) = 0 \\
& \sigma_{3c}(V_3 - V_c) + \sigma_{36}(V_3 - V_6) + \sigma_{32}(V_3 - V_2) = 0 \\
& \sigma_{41}(V_4 - V_1) + \sigma_{45}(V_4 - V_5) + \sigma_{47}(V_4 - V_7) = 0 \\
& \sigma_{52}(V_5 - V_2) + \sigma_{56}(V_5 - V_6) + \sigma_{58}(V_5 - V_8) + \sigma_{54}(V_5 - V_4) = 0 \\
& \sigma_{63}(V_6 - V_3) + \sigma_{69}(V_6 - V_9) + \sigma_{65}(V_6 - V_5) = 0 \\
& \sigma_{74}(V_7 - V_4) + \sigma_{78}(V_7 - V_8) + \sigma_{7d}(V_7 - V_d) = 0 \\
& \sigma_{85}(V_8 - V_5) + \sigma_{89}(V_8 - V_9) + \sigma_{8e}(V_8 - V_e) + \sigma_{87}(V_8 - V_7) = 0 \\
& \sigma_{96}(V_9 - V_6) + \sigma_{9f}(V_9 - V_f) + \sigma_{98}(V_9 - V_8) = 0
\end{aligned} \tag{A.61}$$

Im dritten Schritt werden alle Klammern ausmultipliziert:

$$\begin{aligned}
& \sigma_{1a}V_1 - \sigma_{1a}V_a + \sigma_{12}V_1 - \sigma_{12}V_2 + \sigma_{14}V_1 - \sigma_{14}V_4 = 0 \\
& \sigma_{2b}V_2 - \sigma_{2b}V_b + \sigma_{23}V_2 - \sigma_{23}V_3 + \sigma_{25}V_2 - \sigma_{25}V_5 + \sigma_{21}V_2 - \sigma_{21}V_1 = 0 \\
& \sigma_{3c}V_3 - \sigma_{3c}V_c + \sigma_{36}V_3 - \sigma_{36}V_6 + \sigma_{32}V_3 - \sigma_{32}V_2 = 0 \\
& \sigma_{41}V_4 - \sigma_{41}V_1 + \sigma_{45}V_4 - \sigma_{45}V_5 + \sigma_{47}V_4 - \sigma_{47}V_7 = 0 \\
& \sigma_{52}V_5 - \sigma_{52}V_2 + \sigma_{56}V_5 - \sigma_{56}V_6 + \sigma_{58}V_5 - \sigma_{58}V_8 + \sigma_{54}V_5 - \sigma_{54}V_4 = 0 \\
& \sigma_{63}V_6 - \sigma_{63}V_3 + \sigma_{69}V_6 - \sigma_{69}V_9 + \sigma_{65}V_6 - \sigma_{65}V_5 = 0 \\
& \sigma_{74}V_7 - \sigma_{74}V_4 + \sigma_{78}V_7 - \sigma_{78}V_8 + \sigma_{7d}V_7 - \sigma_{7d}V_d = 0 \\
& \sigma_{85}V_8 - \sigma_{85}V_5 + \sigma_{89}V_8 - \sigma_{89}V_9 + \sigma_{8e}V_8 - \sigma_{8e}V_e + \sigma_{87}V_8 - \sigma_{87}V_7 = 0 \\
& \sigma_{96}V_9 - \sigma_{96}V_6 + \sigma_{9f}V_9 - \sigma_{9f}V_f + \sigma_{98}V_9 - \sigma_{98}V_8 = 0
\end{aligned} \tag{A.62}$$

Im vierten Schritt werden alle Potentiale faktorisiert und die Terme mit den Potentialen der Randknoten auf die rechte Seite der Gleichung gebracht:

A. Anhang

$$\begin{aligned}
& (\sigma_{1a} + \sigma_{12} + \sigma_{14})V_1 + (-\sigma_{12})V_2 + (-\sigma_{14})V_4 = \sigma_{1a}V_a \\
& (-\sigma_{21})V_1 + (\sigma_{2b} + \sigma_{23} + \sigma_{25} + \sigma_{21})V_2 + (-\sigma_{23})V_3 + (-\sigma_{25})V_5 = \sigma_{2b}V_b \\
& (-\sigma_{32})V_2 + (\sigma_{3c} + \sigma_{36} + \sigma_{32})V_3 + (-\sigma_{36})V_6 = \sigma_{3c}V_c \\
& (-\sigma_{41})V_1 + (\sigma_{41} + \sigma_{45} + \sigma_{47})V_4 + (-\sigma_{45})V_5 + (-\sigma_{47})V_7 = 0 \\
& (-\sigma_{52})V_2 + (-\sigma_{54})V_4 + (\sigma_{52} + \sigma_{56} + \sigma_{58} + \sigma_{54})V_5 + (-\sigma_{56})V_6 + (-\sigma_{58})V_8 = 0 \\
& (-\sigma_{63})V_3 + (-\sigma_{65})V_5 + (\sigma_{63} + \sigma_{69} + \sigma_{65})V_6 + (-\sigma_{69})V_9 = 0 \\
& (-\sigma_{74})V_4 + (\sigma_{74} + \sigma_{78} + \sigma_{7d})V_7 + (-\sigma_{78})V_8 = \sigma_{7d}V_d \\
& (-\sigma_{85})V_5 + (-\sigma_{87})V_7 + (\sigma_{85} + \sigma_{89} + \sigma_{8e} + \sigma_{87})V_8 + (-\sigma_{89})V_9 = \sigma_{8e}V_e \\
& (-\sigma_{96})V_6 + (-\sigma_{98})V_8 + (\sigma_{96} + \sigma_{9f} + \sigma_{98})V_9 = \sigma_{9f}V_f.
\end{aligned}
\tag{A.63}$$

In der Matrixschreibweise folgt (4.5):

A.4. Herleitung der Matrixgleichung des Netzwerkes

$$\underbrace{\begin{pmatrix} \sigma_{1a} + \sigma_{12} + \sigma_{14} & -\sigma_{12} & 0 & -\sigma_{14} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\sigma_{21} & \sigma_{2b} + \sigma_{23} + \sigma_{25} + \sigma_{21} & -\sigma_{23} & 0 & -\sigma_{25} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{3c} + \sigma_{36} + \sigma_{32} & -\sigma_{32} & 0 & 0 & -\sigma_{36} & 0 & 0 & 0 \\ -\sigma_{41} & 0 & 0 & \sigma_{41} + \sigma_{45} + \sigma_{47} & -\sigma_{45} & 0 & -\sigma_{47} & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma_{52} & 0 & -\sigma_{54} & \sigma_{52} + \sigma_{56} + \sigma_{58} + \sigma_{54} & -\sigma_{56} & 0 & -\sigma_{58} & 0 \\ 0 & 0 & -\sigma_{63} & 0 & -\sigma_{65} & \sigma_{63} + \sigma_{69} + \sigma_{65} & 0 & 0 & -\sigma_{69} \\ 0 & 0 & 0 & -\sigma_{74} & 0 & 0 & \sigma_{74} + \sigma_{78} + \sigma_{7d} & -\sigma_{78} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -\sigma_{85} & 0 & -\sigma_{87} & \sigma_{85} + \sigma_{89} + \sigma_{8e} + \sigma_{87} & -\sigma_{89} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\sigma_{96} & 0 & -\sigma_{98} & \sigma_{96} + \sigma_{9f} + \sigma_{98} \end{pmatrix}}_{\mathbf{D}} \cdot \underbrace{\begin{pmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \\ V_5 \\ V_6 \\ V_7 \\ V_8 \\ V_9 \end{pmatrix}}_{\hat{\mathbf{V}}} = \underbrace{\begin{pmatrix} \sigma_{1a} Y_a \\ \sigma_{2b} Y_b \\ \sigma_{3c} Y_c \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \sigma_{7d} Y_d \\ \sigma_{8e} Y_e \\ \sigma_{9f} Y_f \end{pmatrix}}_{\mathbf{B}}$$

(A.64)

Literaturverzeichnis

- Abell, A., Willis, K., and Lange, D. (1999). Mercury intrusion porosimetry and image analysis of cement-based materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 211(1):39 – 44.
- Bahr, K. (1997). Electrical anisotropy and conductivity distribution functions of fractal random networks and of the crust: the scale effect of connectivity. *Geoph. J. Int.*, 130(3):649–660.
- Bairlein, K. (2017). *Die Temperaturabhängigkeit der Spektralen Induzierten Polarisation*. PhD thesis, Doktorarbeit, TU-Braunschweig.
- Bairlein, K., Bücken, M., Hördt, A., Hinze, B., and Nordsiek, S. (2016). Temperature dependence of spectral induced polarization data: experimental data and membrane polarization theory. *Geoph. J. Int.*, 205b:440–453.
- Batrouni, G. G. and Hansen, A. (1988). Fourier acceleration of iterative processes in disordered systems. *Journal of Statistical Physics*, 52(3/4):747–773.
- Bielefeld, A. (2014). Einfluss des ph-wertes auf die membranpolarisation. Master’s thesis, Bachelorarbeit, TU Braunschweig.
- Bigalke, J. (1999). Investigation of the conductivity of random networks. *Physica A*, 272:281–293.
- Binley, A., Slater, L. D., Fukes, M., and Cassiani, G. (2005). Relationship between spectral induced polarization and hydraulic properties of saturated and unsaturated sandstone. *Water Resources Research*, 41(W12417).
- Blaschek, R. and Hördt, A. (2009). Numerical modelling of the IP-effect at the pore scale. *Near-surface Geophysics*, 7:579–588.
- Bloomfield, J., Gooddy, D., Bright, M., and Williams, P. (2001). Pore-throat size distributions in permo-triassic sandstones from the united kingdom and some implications for contaminant hydrogeology. *Hydrogeology Journal*, 9(3):219–230.
- Blunt, M., Bijeljic, B., Dong, H., Gharbi, O., Iglauer, S., Mostaghimi, P., Paluszny, A., and Pentland, C. (2013). Pore-scale imaging and modelling. *Advances in Water Resources*, 51:197–216.

- Buchheim, W. and Irmer, G. (1979). Zur Theorie der induzierten galvanischen Polarisation in Festkörpern mit elektrolytischer Porenfüllung. *Gerlands Beiträge zur Geophysik*, 80:53–72.
- Bücker, M. (2011). Die Membranpolarisation als Ursache des IP-Effekts in porösen Medien. Master's thesis, TU-Braunschweig. Masterarbeit.
- Bücker, M. and Hördt, A. (2013a). Analytical modelling of membrane polarization with explicit parametrization of pore radii and the electrical double layer. *Geophys. J. Int.*, 194:804–813.
- Bücker, M. and Hördt, A. (2013b). Long and short narrow pore models for membrane polarization. *GEOPHYSICS*, 78(6):E299–E314.
- Butt, H.-J., Graf, K., and Kappl, M. (2003). *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH.
- Cannavo, F. (2012). Sensitivity analysis for volcanic source modeling quality assessment and model selection. *Computers and Geosciences*, 44:52–59.
- Chandra, A., Biswas, R., and Bagchi, B. (1999). Molecular origin of the debye-huckel-onsager limiting law of ion conductance and its extension to high concentrations: Mode coupling theory approach to electrolyte friction. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:4082–4083.
- Czeslik, C., Seemann, H., and Winter, R. (2010). *Basiswissen Physikalische Chemie: Ausgabe 4*. Vieweg+Teubner Verlag.
- Debye, P. and Hückel, E. (1923). Zur Theorie der Elektrolyte. II. Grenzgesetz für die elektrische Leitfähigkeit. *Physikalische Zeitschrift*, 24(15):305–325.
- Dong, H. and Blunt, M. (2009). Pore-network extraction from micro-computerized-tomography images. *Physical Review E*, 80(036307).
- Friedrichsberg, D. A. and Sidorowa, M. P. (1961). Issledovanie sviazi yavlenia vyzvannoi polarizatsii s elektrokineticheskimi svoistvami kapillarnykh sistem (a study of relationship between the induced polarization phenomenon and the electrokinetic properties of capillary systems). *Vestnik Leningradskogo Universiteta, Chimia*, 4:222–226.
- Hafner, W. (1987). Obernkirchener Sandstein. *Steinmetz und Bildhauer*, 5:29–33.

- Halisch, M. (2013). *Application and Assessment of the Lattice Boltzmann Method for Fluid Flow Modeling in Porous Rocks*. PhD thesis, Technische Universität Berlin. D83, 2013, Berlin.
- Halisch, M., Schmitt, M., and Fernandes, C. (2016). Pore Shapes and Pore Geometry of Reservoir Rocks from μ -CT Imaging and Digital Image Analysis. *Annual Symposium of the Society of Core Analysts (SCA) Proceedings*. Snowmass, Colorado, USA,.
- Homma, T. and Saltelli, A. (1996). Importance measures in global sensitivity analysis of nonlinear models. *Reliability Engineering & System Safety*, 52(1):1 – 17.
- Hördt, A., Bairlein, K., Bielefeld, A., Bucker, M., Kuhn, E., Nordsiek, S., and Stebner, H. (2016). The dependence of induced polarization on fluid salinity and pH, studied with an extended model of membrane polarization. *J.Appl. Geophysics*, 135:408–417.
- Hördt, A., Bairlein, K., Bucker, M., and Stebner, H. (2017). Geometrical constraints for membrane polarization. *Near Surface Geophysics*, 15(6):579 – 592. Special Issue: Induced Polarization - narrowing the gap between theory and observations.
- Hunter, R. (1981). *Zeta potential in colloid science*. Academic Press, New York & London. S: 386 ff.
- Knödel, K., Krummel, H., and Lange, G. (2004). *Handbuch zur Erkundung des Untergrundes von Deponien und Altlasten*. Band 3. Springer Verlag.
- Kohlrausch, F. (1900). Über das elektrische Leitvermögen von Lösungen der Alkali-Jodate und eine Formel zur Berechnung von Leitvermögen. *Sitzungsberichte der königlich preussischen Akademie für Wissenschaften*, pages 1002–1008.
- Kohlrausch, F. and von Steinwehr, H. (1902). Weitere Untersuchungen über das Leitvermögen von Elektrolyten aus einwertigen Ionen in wässriger Lösung. *Sitzungsberichte der königlich preussischen Akademie für Wissenschaften*, pages 581–587.
- Kruschwitz, S., Prinz, C., and Zimathies, A. (2016). Study into the correlation of dominant pore throat size and SIP relaxation frequency. *Journal of Applied Geophysics*, 135:375–386.
- Leroy, P., Devau, N., Revil, A., and Bizi, M. (2013). Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 410:81–93.

- Leroy, P. and Revil, A. (2004). A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 270:371–380.
- Leroy, P., Revil, A., Kemna, A., Cosenza, P., and Ghorbani, A. (2008). Complex conductivity of water-saturated packs of glass beads. *Journal of Colloid and Interface Science*, 321:103–117.
- Limpert, E., Stahel, W., and Abbt, M. (2001). Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues. *BioScience*, 51(5):341–352.
- Loucks, D. (2006). *Water Resources Systems Planning and Management, Studies and Reports in Hydrology*. United Nations Educational.
- Lührs, M. (2018). Simulation von Quecksilberporosimetriedaten. *Technische Universität Braunschweig*. Masterarbeit.
- Maineult, A., Revil, A., Camerlynck, C., Florsch, N., and Titov, K. (2017). Upscaling of spectral induced polarization response using random tube networks. *Geophysical Journal International*, 209(2):948–960.
- Marshall, D. J. and Madden, T. R. (1959). Induced polarization, a study of its causes. *Society of Exploration Geophysicists*, 24(4):790–816.
- Militzer, H. and Weber, F. (1985). *Angewandte Geophysik Band 2: Geoelektrik - Geothermik - Radiometrie - Aerophysik*. Akademie-Verlag, Berlin.
- Niu, Q. and Revil, A. (2016). Connecting complex conductivity spectra to mercury porosimetry of sedimentary rocks. *Geophysics*, 81(1):E17–E32.
- Onsager, L. (1927). Report on a revision of the conductivity theory. *Transactions of the Faraday Society*, 23:341–349.
- Onsager, L. (1945). Theories and problems of liquid diffusion. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 46(241).
- Paige and Saunders (1975). Solution of sparse indefinite systems of linear equations. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 12(4).
- Parkhurst, D. L. and Appelo, C. A. J. (2013). *Description of input and examples for PHREEQC version 3 - A computer program for speciation, batch-reaction, onedimensional transport, and inverse geochemical calculations*, ., volume chapter A43. 497 pp. U.S. Geological Survey Techniques and Methods. book 6.

- Raoof, A. and Hassanizadeh, S. M. (2010). A new method for generating pore-network models of porous media. *Transp Porous Med*, 81.
- Revil, A., Pezard, P., and Glover, P. (1999). Streaming potential in porous media: 1. theory of the zeta potential. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978-2012)*, 104(B9):20021–20031.
- Saad, Y. (2003). *Iterative Methods for Sparse Linear Systems, 2nd edition*. SIAM Society for Industrial & Applied Mathematics.
- Saad, Y. and Schultz, M. H. (1986). Gmres: A generalized minimal residual algorithm for solving nonsymmetric linear systems. *SIAM Journal on Scientific and Statistical Computing*, 7:856–869.
- Saltelli, A., Annoni, P., Azzini, I., Campolongo, F., Ratto, M., and Tarantola, S. (2010). Variance based sensitivity analysis of model output. design and estimator for the total sensitivity index. *Computer Physics Communications*, 181:259–270.
- Saltelli, A. and Sobol, I. M. (1995). Sensitivity analysis for nonlinear mathematical models: numerical experience. *Matem. Mod.*, 7(11):16–28.
- Schwarz, G. (1962). A theory of the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution. *J. Phys. Chem.*, 66:2636–2642.
- Slater, L. (2007). Near surface electrical characterization of hydraulic conductivity: From petrophysical properties to aquifer geometries – a review. *Surv. Geophys.*, 28:169–197.
- Sobol, I. M. (1990). Sensitivity estimates for nonlinear mathematical models. *Matematicheskoe Modelirovanie*, 2(1):112–118.
- Stadtler, A. (1998). Der Bentheimer Sandstein (Valangin, NW-Deutschland): eine palökologische und sequenzstratigraphische Analyse. *Bochumer Geologische und Geotechnische Schriftenreihe*, 49. Ruhr-Universität Bochum.
- Stebner, H., Halisch, M., and Hördt, A. (2017). Simulation of membrane polarisation of porous media with impedance networks. *Near Surface Geophysics*, 15(6):563–578. Special Issue: Induced Polarization - narrowing the gap between theory and observations.
- Stiefel, E. (1952). Über einige Methoden der Relaxationsrechnung. *Zeitschrift für angewandte Mathematik und Physik ZAMP*, 3(1):1–33.

- Titov, K., Komarov, V., Tarasov, V., and Levitski, A. (2002). Theoretical and experimental study of time domain-induced polarization in water-saturated sands. *Journal of Applied Geophysics*, 50(4):417–433.
- Titov, K., Tarasov, A., Ilyin, Y., Seleznev, N., and Boyd, A. (2010). Relationships between induced polarization relaxation time and hydraulic properties of sandstone. *Geophysical Journal International*, 180:1095–1106.
- Volkman, J. and Klitzsch, N. (2010). Frequency-dependent electric properties of microscale rock models for frequencies from one millihertz to ten kilohertz. *Vadose Zone Journal*, 9(4):858–870.
- Washburn, E. W. (1921). Proceedings of the national academy of sciences. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 7:115.
- Weller, A., Breede, K., Slater, L., and Nordsiek, S. (2011). Effect of changing water salinity on complex conductivity spectra of sandstones. *Geophysics*, 76(5):F315–F327.
- Weller, A., Ding, Y., Zhang, Z., Kassab, M., and Halisch, M. (2016). Fractal dimension of pore space in carbonate samples from Tushka Area (Egypt). *Presentation at the International Symposium of the Society of Core Analysts*.
- Weller, A., Slater, L., Huismann, J., Esser, O., and Haegel, F.-H. (2015). On the specific polarizability of sands and sand-clay mixtures. *Geophysics*, 76:F315–F327.
- Zhang, Z. and Weller, A. (2014). Fractal dimension of pore-space geometry of an Eocene sandstone formation. *Geophysics*, 79(6):D377–D387.
- Zisser, N., Kemna, A., and Nover, G. (2010). Relationship between low-frequency electrical properties and hydraulic permeability of low-permeability sandstones. *Geophysics*, 75(3):P. E131–E141.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während der Anfertigung dieser Doktorarbeit unterstützt und motiviert haben.

Besonderer Dank geht an Andreas Hördt, der es mir ermöglicht hat dieses spannende Thema zu bearbeiten. Für die hilfreichen Anregungen und die konstruktive Kritik sowie die lehrreichen Diskussionsrunden und Ratschläge möchte ich mich herzlich bedanken. Für die Übernahme des Koreferats sowie für die fachliche Beratung bei dem mathematischen Teil dieser Arbeit danke ich Klaus Spitzer. Stefan Süllo möchte ich für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission danken.

Für die tatkräftige fachliche Beratung auf dem Gebiet der Membranpolarisation und der Elektrochemie danke ich Matthias Bucker und Philippe Leroy, die meinem Verständnis für die Thematik bei diversen Treffen eine deutliche Hilfe waren. Bedanken möchte ich mich bei Matthias Bucker und Andreas Hördt auch für ihre Vorarbeit auf dem Gebiet der Membranpolarisation, die diese Arbeit in dieser Form erst ermöglichte. Für die Untersuchung der in dieser Arbeit verwendeten Sandsteinproben bedanke ich mich bei Matthias Halisch vom Leibniz-Institut für Angewandte Geophysik. Für die Hilfe bei numerischen Fragen danke ich Klaus Spitzer, Ralph-Uwe Börner, Julia Weißflog, Wenke Wilhelms sowie Jana H. Börner vom Institut für Geophysik und Geoinformatik an der TU Freiberg. Meinen Korrekturlesern Anna, Martin und Christopher gebührt großer Dank für die Aufbringung der zahlreichen Stunden und der vielen hilfreichen Kommentare und Anregungen.

Mein besonderer Dank geht an Anna, die mich mit voller moralischen und praktischen Unterstützung und mit viel Verständnis durch das Studium und die Promotion begleitet hat. Mein Dank richtet sich auch an meine Eltern, die mein

Interesse zur Physik von Kindesalter an stets gefördert haben und mich während meines Studiums und der Promotion unterstützt haben. Meinen Freunden danke ich für den verständnisvollen Humor, mit dem sie meine soziale Abwesenheit während der finalen Phase des Verfassens dieser Arbeit getragen haben. Ich danke auch den Kollegen und Freunden am IGEP für die interessanten und lustigen Gespräche in einer lockeren Atmosphäre, die mir eine angenehme Zeit am Institut ermöglichte.

Abschließend möchte ich mich bei Martin bedanken, der mich vom Anfang des Studiums an bis hin zur Promotion ununterbrochen begleitet hat und mir, nicht nur ausschließlich während unserer gemeinsamen Bürozeit, mit viel Geduld, Interesse und Hilfsbereitschaft jederzeit und uneingeschränkt zur Seite stand.

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen eines Projektes und der Förderung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG).

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Hermann Stebner
Anschrift: Rennelbergstr. 16, 38114 Braunschweig
Geburtsdatum: 24.05.1987
Geburtsort: Kustanaj

Schulbildung:

1994 – 1995: Besuch eines deutschen Gymnasiums in der Ukraine
1995 – 1998: Grundschulen Echternstraße und Bürgerstraße, Braunschweig
1998 – 2000: Orientierungsstufe Hohestieg, Braunschweig
2000 – 2007: Gymnasium Martino-Katharineum, Braunschweig. Abitur

Sonstige:

2007 – 2008: Zivildienst im „Senioren- und Pflegeheim Haus Johann Sebastian Bach“, Salzgitter Lebenstedt

Studium:

2008 – 2012: Bachelor Physik an der TU Braunschweig, Bachelor of Science, Bachelorarbeit zum Thema „Inversion flächenhafter Magnetikdaten zur Kampfmitteldetektion“
2012 – 2014: Master Physik an der TU Braunschweig, Master of Science, Masterarbeit zum Thema „Navigation einer Eisschmelzsonde anhand von Magnetfeldern“

Beruflicher Werdegang:

- 2014 – 2017: Wissenschaftlicher Mitarbeiter, TU - Braunschweig, Institut
 für Geophysik und extraterrestrische Physik (IGeP)
- 2017 – heute: Entwicklungsingenieur, IAV GmbH, Gifhorn

Publikationen:

- Hördt, A., Bairlein, K., Bielefeld, A., Bücken, M., Kuhn, E., Nordsiek, S., and Stebner, H. (2016). The dependence of induced polarization on fluid salinity and pH, studied with an extended model of membrane polarization. *J.Appl. Geophysics*, 135:408–417.
- Hördt, A., Bairlein, K., Bücken, M., and Stebner, H. (2017). Geometrical constraints for membrane polarization. *Near Surface Geophysics*, 15(6):579 – 592. Special Issue: Induced Polarization - narrowing the gap between theory and observations.
- Stebner, H., Halisch, M., and Hördt, A. (2017). Simulation of membrane polarisation of porous media with impedance networks. *Near Surface Geophysics*, 15(6):563–578. Special Issue: Induced Polarization - narrowing the gap between theory and observations.